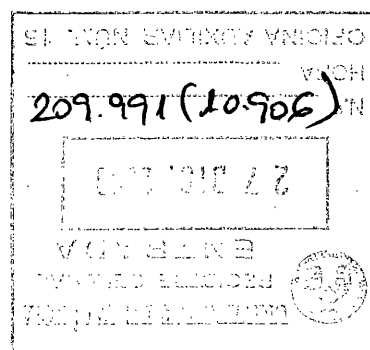


Quintas  
T.D  
514

***“Comportamiento Electroquímico del Níquel  
en una Matriz de Resina Epoxídica”.***



Universitat de València (Estudi General).

Facultad de Ciencias Químicas. Departamento de Química Física.

*Memoria de Tesis Doctoral  
presentada por:  
**Juan Antonio Bastos Segura**  
Diciembre 2000*

UMI Number: U603144

All rights reserved

INFORMATION TO ALL USERS

The quality of this reproduction is dependent upon the quality of the copy submitted.

In the unlikely event that the author did not send a complete manuscript and there are missing pages, these will be noted. Also, if material had to be removed, a note will indicate the deletion.



UMI U603144

Published by ProQuest LLC 2014. Copyright in the Dissertation held by the Author.  
Microform Edition © ProQuest LLC.

All rights reserved. This work is protected against  
unauthorized copying under Title 17, United States Code.



ProQuest LLC  
789 East Eisenhower Parkway  
P.O. Box 1346  
Ann Arbor, MI 48106-1346

UNIVERSITAT DE VALÈNCIA  
BIBLIOTECA CIÈNCIES

Nº Registre 16.335

DATA 1-6-01

SIGNATURA T0 514 Química

Nº LIBIS: Re. 18616124

30 cm.

**Francisco Vicente Pedrós**, Profesor Titular del Departamento de Química Física, de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universitat de València (Estudi General)

**CERTIFICA** que:

El trabajo de investigación que recoge esta Memoria ha sido realizado bajo mi dirección, y constituye la Tesis Doctoral que presenta D. Juan Antonio Bastos Segura para optar al grado de Doctor.

Asimismo, constato que la investigación se ha realizado dentro de la línea de “Procesos Electrónicos”, en el desarrollo del proyecto CICYT PETRI 95/329-OP y, en particular, conforme a los convenios de colaboración de esta Universidad con la empresa “Electroquímica San Jorge” y la Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires (U.N.C.P.B.A), habiendo actuado D. Luis Sánchez Biosca y la Ingeniera D<sup>a</sup> Mirta Raquel Barbosa como directores de trabajo en las citadas entidades, respectivamente.

En Burjassot, a 21 de noviembre de 2000.



Fdo. Franciso Vicente Pedrós





## Agradecimientos

No sé muy bien dónde empezó a gestarse mi Tesis Doctoral, si en Valencia, si en Olavarría, o tal vez en ninguno de los dos sitios. Quizás por éso no sé, ahora que llegó el turno de los agradecimientos, por dónde empezar, ni por quién empezar. Que nadie se me enfade, al fin y al cabo el agradecimiento que les debo, y que a veces adeudo, se dosifica mejor de a gotas de cariño, de las de todos los días, como un colirio en los ojos de la amistad y el amor.

Un lugar muy importante les corresponde a mis mejores amigos, empezando por el más “antiguo”: Paco, siguiendo con Julio, Ana y “El Toni”, y acabando con el más “nuevo”: Francho, si la memoria no me ha alborotado el calendario. A mis compañeros del laboratorio: “Davides” I y II, Jose Juan, Javi y Paco “el Mestre”. A Luís Sánchez, por su inmejorable predisposición, y a Mirta y Antonio, por su inagotable paciencia para conmigo, su imprescindible apoyo, y su sincera amistad.

También agradezco el apoyo de mi familia en el día a día, desde el primero hasta el día de hoy, por que siempre han querido lo mejor para mí y se han esforzado para ello. Y también a Marta y Matías (todavía no me sale lo de suegra y cuñado) por aceptarme en su familia desde el principio y darme su cariño. Ahora ya somos parte de una misma familia, más grande. Y por supuesto, a mi esposa Luciana, sin cuyo Amor nada de ésto hubiera sido posible, y con quién compartiré todas las alegrías (espero que esta Tesis sea una de ellas) y las penas de mi vida.



# ÍNDICE

<b>1. Introducción.....</b>	<b>1</b>
<b>1.1 El Níquel: propiedades y Aplicaciones. <i>Composites</i>.....</b>	<b>3</b>
<b>1.2 Objetivos.....</b>	<b>5</b>
<b>1.3 El Fenómeno de la Corrosión.....</b>	<b>6</b>
1.3.1 Definición y tipos de ataque.....	6
1.3.2 Electrodisolución del níquel en medio ácido.....	7
1.3.3 Electrodisolución del níquel en medio ácido clorurado. Aparición del picado.....	10
<b>1.4 Inhibición de la corrosión.....</b>	<b>13</b>
<b>1.5 El Fenómeno de la Pasivación.....</b>	<b>20</b>
<b>1.6 El Hidróxido de Níquel.....</b>	<b>24</b>
<b>1.7 Teoría de Semiconductores.....</b>	<b>28</b>
<b>2. Experimental.....</b>	<b>35</b>
<b>2.1 Descripción de las Técnicas.....</b>	<b>37</b>
2.1.1 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica.....	37
2.1.2 Técnicas Potenciodinámicas.....	40
<b>2.2 Procedimiento Experimental.....</b>	<b>42</b>
2.2.1 Descripción de la celda electroquímica.....	42
2.2.2 Preparación de los electrodos de trabajo.....	43
2.2.3 Reactivos utilizados.....	45
2.2.4 Instrumental electrónico.....	46
2.2.5 Metodica de trabajo.....	46



<b>3. Resultados y Discusiones.....</b>	<b>53</b>
<b>3.1 Corrosión de los electrodos de níquel y <i>composite</i> de Ni/ Resina epoxídica.....</b>	<b>55</b>
3.1.1 Efecto del cloruro en la electrodisolución del níquel.....	57
3.1.2 Electrodisolución de los electrodos <i>composite</i> Ni/Resina epoxídica.....	73
3.1.3 Efecto del clorhidrato de fenformina en la electrodisolución del níquel.....	97
<b>3.2 Caracterización de las capas pasivas de níquel y <i>composites</i> de Ni/Resina epoxídica. .....</b>	<b>113</b>
3.2.1 Estudio comparativo de las capas pasivas generadas sobre níquel y sobre <i>composite</i> de Ni/ Resina epoxídica en medio KOH 1 M.....	115
3.2.2 Efecto del medio en las propiedades de las capas pasivas.....	136
3.2.3 Influencia del método de preparación de las capas de hidróxido.....	162
<b>4. Conclusiones.....</b>	<b>185</b>
<b>5. Bibliografía.....</b>	<b>189</b>
<b>Apéndices.....</b>	<b>i</b>
<b>Apéndice I.....</b>	<b>iii</b>
<b>Apéndice II.....</b>	<b>vii</b>

# 1. Introducción





## 1. INTRODUCCIÓN

### 1.1 El Níquel: Propiedades y Aplicaciones.

El níquel fue aislado por primera vez por Axel Cronstedt a mediados del siglo XVIII. Su nombre deriva del término alemán *kupfernickel*, que significa falso cobre. La primera referencia al uso del níquel se remonta a la edad media, en China, bajo la forma de una aleación de Ni-Cu-Zn. No obstante, es probable que ya en los tiempos prehistóricos se emplearan ciertas aleaciones de este metal. El níquel comprende el 3% de la composición de la tierra, pero su proporción en la corteza terrestre se reduce al 0.009%, ocupando la posición 24 en el ranking de abundancia en la misma. Las reservas económicas mundiales de níquel están estimadas en unas  $47.0 \cdot 10^6$  t, siendo Canadá, Cuba y Rusia los países que poseen las mayores reservas de este metal [1].

El níquel es un metal de brillo plateado, dúctil y maleable, y que posee propiedades ferromagnéticas. Es resistente a la corrosión atmosférica. El níquel y sus aleaciones son útiles en ambientes reductores y también en ciertas condiciones oxidantes en que se forma una película pasivante de óxido. En general, el níquel es muy resistente a la corrosión en ambientes marinos e industriales, así como a la corrosión por cáusticos. En ácidos no oxidantes el níquel no descarga hidrógeno fácilmente, y ofrece buena resistencia en disoluciones de ácido sulfúrico, clorhídrico, etc., pero se disuelve fácilmente en disoluciones ácidas oxidantes como las de ácido nítrico.

Estas propiedades motivan el niquelado de muchos metales base para la fabricación de objetos tan populares como tijeras, clips, llaves, etc. El níquel es el constituyente de unas 3000 aleaciones distintas: Ni-Cu-Fe en utensilios de cocina, Ni-Cu en la fabricación de monedas y procesamiento de alimentos, Ni-Al en imanes y en la industria aeronáutica, y en joyería aleado con metales preciosos [1].

## 1. INTRODUCCIÓN

El níquel es también muy importante en la industria de catalizadores, siendo utilizado como catalizador en los procesos de hidrogenación o deshidrogenación de compuestos orgánicos para producir grasas y aceites comestibles. Su forma más extendida para estos propósitos es el denominado níquel Raney.

Sólo un 6% del níquel que se produce es utilizado en la obtención de compuestos derivados del mismo. Uno de los más importantes es el hidróxido de níquel, empleado como electrodo positivo en las baterías de Ni-Cd , Ni-Zn o de Ni-Fe [2-4]. El hidróxido de níquel también es empleado en otros procesos de interés tecnológico e industrial, tales como la obtención de oxígeno por electrólisis del agua en medio básico [5-10], electro-oxidación de alcoholes [11], como material electrocrómico [12-19] y como capacitor [20,21].

Los óxidos metálicos actúan como eficientes catalizadores del proceso de formación de oxígeno [22-24], especialmente aquéllos que presentan una estructura altamente porosa. De entre todos ellos, el óxido de níquel es el más extensamente utilizado, debido a su relativo bajo coste unido a un elevado rendimiento. Por otra parte, para hacer uso de los electrodos de óxido de níquel como capacitores también es necesaria una gran superficie específica para incrementar la cantidad de energía almacenada. Además, deben tener una alta conductividad tanto electrónica, para poder conducir la corriente, como iónica, que permita una alta movilidad del electrolito en la matriz porosa [20].

En este sentido, la preparación de materiales *composite* ha sido uno de los pasos más importantes dentro de este campo [25]. Especialmente interesantes resultan los materiales *composite* hechos a base de polvos conductores embebidos en una matriz polimérica aislante [26-34]. Muchos de estos materiales se caracterizan por un elevado grado de porosidad, y con una adecuada proporción de partículas conductoras, estos materiales presentan una gran superficie activa y una buena conductividad eléctrica.

## 1. INTRODUCCIÓN

Si la fracción en volumen de las partículas conductoras en el composite,  $V_g$ , es mayor que  $V_C$  (volumen crítico de percolación) el composite podrá conducir la corriente eléctrica [35]. Particularizando al caso de un composite de níquel y resina epoxi,  $V_g$  puede calcularse usando la siguiente ecuación:

$$V_g = \frac{W_g}{\frac{\rho_{Ni}}{\rho_{ep}} + \left(1 - \frac{\rho_{Ni}}{\rho_{ep}}\right) W_g} \quad (1)$$



donde  $W_g$  es el porcentaje en peso de las partículas de níquel en el composite, y  $\rho_{Ni}$  y  $\rho_{ep}$  son las densidades del níquel y de la resina epoxi. En sistemas tridimensionales el valor de  $V_C$  ha sido calculado en  $0.154 \pm 0.005$  [33].

### 1.2 Objetivos.

El objetivo del presente trabajo es el estudio de las propiedades de un composite consistente en polvos de níquel dispersos en una matriz polimérica de resina epoxídica. Estos estudios son relativos a su comportamiento frente a la corrosión, así como en lo referente a su uso como substrato en la generación de óxido de níquel. Con estos propósitos se procedió a la elaboración de composites de Ni-epoxi a dos distintas proporciones de carga/polímero.

Los procesos de corrosión fueron estudiados en medio ácido en presencia y en ausencia de cloruros. Por otra parte, las capas de óxido/hidróxido de níquel se prepararon siguiendo diferentes procedimientos y en diferentes medios, tanto sobre electrodos de níquel como empleando electrodos composite Ni/resina epoxi. Las propiedades de los óxidos de níquel así generados se comparan con las que presentan cuando éstos son preparados sobre

## 1. INTRODUCCIÓN

electrodos de níquel policristalino. En concreto se analiza su comportamiento como semiconductor y en la catálisis de oxígeno, así como su capacidad de acumulación de carga.

### 1.3 El Fenómeno de la Corrosión

#### 1.3.1 Definición y tipos de ataque.

La corrosión se define como la destrucción o deterioro de un material a causa de su interacción con el medio ambiente. Hay quien sostiene que la definición debería restringirse a los metales, pero ya es habitual encontrar en la literatura el término corrosión aplicado a productos cerámicos, plásticos, gomas y otros materiales no metálicos [36].

Sin recurrir a medios extremos, sino considerando sólo la atmósfera, se encuentra que la mayoría de los metales en contacto con el medio ambiente forman un sistema termodinámicamente inestable. Con la única excepción de los metales nobles, todos los demás metales en contacto con el aire debieran reaccionar y transformarse en óxidos. Por fortuna, aunque la termodinámica indique la posibilidad de una determinada reacción, no dice nada acerca de la velocidad a la que va a ocurrir. Es precisamente el hecho de que ciertas velocidades de reacción sean lentas, lo que permite utilizar metales en la vida diaria. La termodinámica de procesos reversibles puede servir como orientación, pero el estudio cinético es el más significativo en corrosión.

El *ataque uniforme* es la forma más común de corrosión. Normalmente se caracteriza por una reacción química o electroquímica que procede uniformemente sobre toda la superficie expuesta o sobre una gran parte de ésta. A pesar de representar la mayor pérdida de peso de las causadas por corrosión es particularmente benigna en tanto que el tiempo de vida útil de la muestra puede ser fácilmente predicho y con técnicas relativamente sencillas.

## 1. INTRODUCCIÓN

El *ataque localizado* aparece siempre como resultado de una heterogeneidad en el sistema. Debido a ella, una zona del metal es atacada más rápidamente que las otras. La heterogeneidad puede existir en el metal o puede producirse en el medio corrosivo, por lo que puede intentarse la clasificación de la tabla 1 [37].

### 1.3.2 Electrodisolución del níquel en medio ácido.

El comportamiento electroquímico del níquel en medio ácido ha sido objeto de numerosos estudios [38-49]. Los resultados obtenidos demuestran que la cinética de corrosión del níquel depende, entre otros factores, de la composición y el pH del electrolito [38-39], así como del tipo de perturbación aplicada a la interfase donde transcurre el proceso de disolución del metal. La cantidad de variables involucradas y el hecho de que no se hayan considerado en la misma forma, dio lugar a que la cinética de los procesos de corrosión y pasividad correspondientes fueran interpretados mediante diferentes, y a menudo contradictorios, mecanismos de reacción.

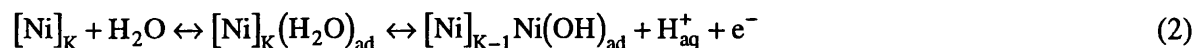
**Tabla 1** Clasificación de las diferentes formas de corrosión localizada en función del tipo de heterogeneidad que las origina.

Localización de la heterogeneidad	Tipo de heterogeneidad	Tipo de ataque
<i>En el medio</i>	Heterogeneidad química	1) Picado 2) Corrosión en rendijas
	Heterogeneidad hidrodinámica	3) Cavitación
<i>En el metal</i>	Heterogeneidad estática	4) Ataque intergranular 5) Disolución selectiva
	Heterogeneidad dinámica	6) Corrosión bajo tensión 7) Corrosión por fatiga

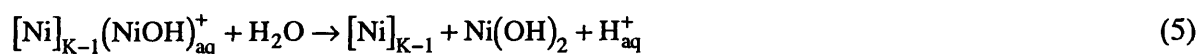


## 1. INTRODUCCIÓN

El mecanismo propuesto por Arvía *et al.* para explicar el mecanismo global del proceso de corrosión del níquel en medio ácido incluye varios posibles caminos de reacción [38]. El primer bloque estaría compuesto por el siguiente conjunto de reacciones:



A partir de esta especie intermedia se puede producir desde la disolución del níquel a su forma estable en la disolución (4) hasta la formación de una capa prepasiva (5) a partir de las siguientes reacciones competitivas entre sí:



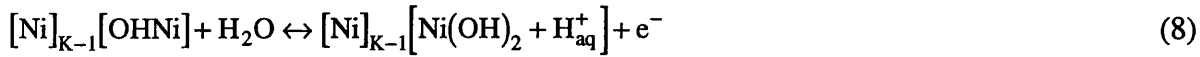
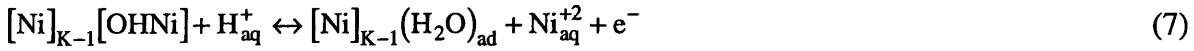
Este conjunto de ecuaciones está asociado al pico anódico I que aparece en los voltamperogramas del níquel en medio ácido (Fig.1). La acumulación de protones, resultante de la reacción 2, favorece a la reacción 4, que procede con un consumo de protones, y que por lo tanto aumenta el pH en la interfase.

Un segundo bloque de ecuaciones se postula para explicar la aparición de un nuevo pico en la región de potenciales más positivos que el potencial del pico I. Este nuevo pico resulta favorecido cuando se somete al electrodo de trabajo a una determinada velocidad de rotación, lo contrario de lo que le sucede al pico I, y está asociado al crecimiento de la capa de hidróxido bajo un control por resistencia óhmica, como sugieren las variaciones de  $I_{\text{PII}}$  y  $E_{\text{PII}}$  con  $\sqrt{v}$ . El paso inicial consiste en un proceso de re-acomodación superficial significado con la ecuación:

## 1. INTRODUCCIÓN



Esta especie puede, o bien reaccionar con los protones del medio para dar lugar a  $\text{Ni}_{\text{aq}}^{+2}$ , o bien reaccionar directamente con el agua para dar  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ .

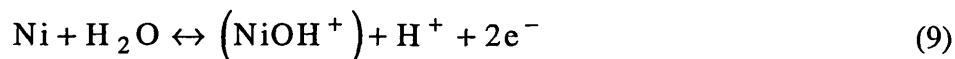


La formación de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  a través de la reacción 8 se ve favorecida al aumentar el potencial como consecuencia de una mayor adsorción de agua, lo que motiva la aparición del pico II en un rango de potenciales ligeramente más positivo que el pico I. Por otra parte, la rotación del electrodo de trabajo aleja los protones de la interfase, por lo que se favorece la reacción 8 frente a la 7.

A potenciales todavía más positivos se promueve la deshidratación del hidróxido hasta la formas  $\text{NiO}$  y  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  (que es la representación formal de un enrejado de  $\text{NiO}$  con incorporación de agujeros o especies de  $\text{Ni}^{\text{III}}$ ) que conducen al estado pasivación propiamente dicho [42]. En condiciones potencioestáticas sólo se observa el pico I debido a que en el estado estacionario el crecimiento de la capa de hidróxido, que transcurre con un descenso del pH en la interfase, se ve compensado con la disolución química asistida por los protones [38].

La variación temporal del potencial de corrosión hasta alcanzar un valor estacionario más anódico que el valor inicial de inmersión y su dependencia con el pH sugieren la presencia de procesos irreversibles sobre la superficie del metal. La reacción parcial anódica vinculada con el potencial de reposo puede asociarse a la descomposición química del agua sobre el metal, conforme con una reacción global del tipo:

## 1. INTRODUCCIÓN

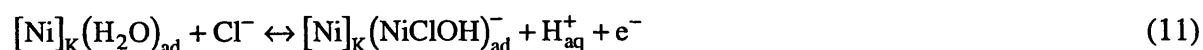


resultante de la suma de las reacciones 2 y 3, de la que se deduce una variación del potencial de corrosión con el pH igual a  $\Delta E_{\text{corr}}/\Delta\text{pH} = 2.303RT/2F \approx -30\text{mV}$  [43].

### 1.3.3 Electrodisolución del níquel en medio clorurado. Aparición del Picado.

La adición de cloruros al medio corrosivo cursa con un aumento en cantidad de carga necesaria para conseguir la pasivación del electrodo, facilitando el ataque uniforme o localizado dependiendo del potencial aplicado [50,51]. La acción de los cloruros consiste en retardar la pasivación de la superficie según un proceso competitivo entre éstos y las oxo- e hidroxio-especies (que pueden conducir a la pasivación) por la ocupación de la superficie [40].

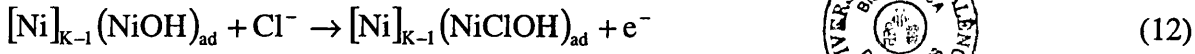
A continuación se describe el esquema de reacciones propuesto en la literatura. Por una parte, los iones  $\text{Cl}^-$  compiten con las moléculas de agua por la ocupación de la superficie del níquel según las reacciones [39]:



que conducen al paso de iones  $\text{Ni}^{+2}$  a la disolución en la forma de  $\text{NiCl}_{\text{aq}}^+$  a través del camino de reacción I, que comienza con la reacción 10 y que incluye los intermedios de reacción  $(\text{NiCl})_{\text{ad}}^-$ ,  $(\text{NiCl})_{\text{ad}}$  y  $(\text{NiClH})_{\text{ad}}^+$ , y del camino de reacción IIa, iniciado con la reacción 11, y que transcurre a través de los intermedios de reacción  $(\text{NiClOH})_{\text{ad}}^-$  y  $(\text{NiClOH})_{\text{ad}}$ .

## 1. INTRODUCCIÓN

Por otro lado, este proceso competitivo también se da entre la siguiente reacción:



y la reacción 6. La reacción 12 es el paso inicial en el camino de reacción IIb que enlaza con el camino IIa a través de la formación del intermedio  $(\text{NiClOH})_{\text{ad}}$ , que sería el equivalente al  $(\text{NiOH})_{\text{ad}}^+$  en las disoluciones no cloruradas.

La pasivación del electrodo se produce según el esquema de reacciones 2,6 y 8, que constituyen el denominado camino de reacción III.

La presencia de cloruros también puede originar un ataque localizado por picado. El ataque por picado es una forma de corrosión muy localizada e intensa, que transcurre en áreas del orden de milímetros cuadrados en tanto que el resto de la superficie permanece pasiva.

Para que ocurra el picado se necesita que el medio corrosivo contenga ciertos aniones que suelen calificarse de "agresivos". Debido a su amplia distribución en la naturaleza, el cloruro es el que aparece con mayor frecuencia como causante del picado, aunque también puede ser provocado por otros aniones, como bromuros, yoduros, percloratos, etc [37].

Experimentalmente se ha comprobado que el picado sólo aparece por encima de un cierto potencial. A potenciales inferiores no se observa este tipo de ataque, incluso después de exposiciones muy largas en el medio corrosivo. Este potencial límite,  $E_{\text{Pit}}$ , está relacionado con la concentración del anión agresivo  $[X^-]$  mediante una ecuación del tipo:

$$E_{\text{Pit}} = A - B \cdot \log[X^-] \quad (13)$$

## 1. INTRODUCCIÓN

La aparición del picado tiene su origen en la capacidad del cloruro de interferir en la reparación de la capa pasiva en los puntos donde la disolución química de la misma ha dejado expuesto el metal base. La explicación al hecho de que el picado sólo aparezca a partir de un cierto potencial se debe a que a mayores potenciales la reacción de disolución del metal, y por lo tanto, la hidrólisis del catión transcurren a mayor velocidad. Este proceso se inicia en los puntos de ruptura de la capa pasiva, generalmente asociados a defectos en la misma [41]. A sobrepotenciales anódicos menores la velocidad de disolución del metal es menor que la velocidad de reparación del film, y por lo tanto no se produce el picado. La reacción de hidrólisis del catión procede con un descenso del pH.



A su vez, estos protones promueven la disolución química del film, dejando nuevos sitios expuestos al medio corrosivo. La rápida disolución del metal base dentro de los agujeros del picado provoca un exceso de carga positiva en esa área, que necesariamente es balanceada por los cloruros, que migran desde el seno de la disolución con el fin de mantener la electroneutralidad. Además, estos cloruros interfieren en la reparación de la capa pasiva, iniciándose así un proceso autocatalítico.

Este mecanismo es consistente con las evidencias experimentales que confirman que el pH en el interior de las picaduras es mucho menor que en el seno de la disolución, presentando además una elevada concentración salina. Es por este motivo que el picado puede inhibirse con la adición de sales de ácidos débiles en la disolución, ya que los protones producidos en la hidrólisis del catión (reacción 14) se consumen en la reacción de protonación del anión del ácido débil.

## 1. INTRODUCCIÓN

Voltamperométricamente el picado se manifiesta con la aparición de un ciclo de histéresis [41]. Durante el barrido anódico, y una vez se sobrepasa el potencial límite de aparición del picado ( $E_{pit}$ ), la intensidad comienza a incrementarse, y se inicia el ciclo de procesos anteriormente descritos. Durante el barrido de vuelta la intensidad sigue aumentando hasta alcanzarse un determinado potencial. El efecto de histéresis es debido al tiempo requerido por los procesos de difusión para ajustar las concentraciones locales de  $Cl^-$  y  $H^+$  en la proximidad del electrodo, a valores más próximos a los que se tienen en el seno de la disolución. La difusión de los cloruros en sentido opuesto (hacia el electrodo) es la responsable de la importancia del tiempo de anodización en la aparición o no del picado, y de que sólo sea observada voltamperométricamente a velocidades de barrido bajas.

### 1.4 Inhibición de la corrosión.

Un inhibidor es una sustancia que, añadida en pequeñas concentraciones a un medio, disminuye la velocidad de corrosión. Existen numerosos tipos de inhibidores y de muy variadas composiciones. Muchos de ellos actúan por mecanismos bien definidos, cuyo conocimiento permitió el desarrollo de nuevos y más eficaces inhibidores. Otros, en cambio, se han hallado un tanto al azar, sin conocerse con precisión el por qué de su eficacia. Una clasificación de los diferentes tipos de inhibidores podría ser la siguiente [37]:

- *Inhibidores por adsorción.* Son los más abundantes, tratándose en general de compuestos orgánicos que se adsorben en la superficie del metal inhibiendo las reacciones de disolución del metal y/o de formación de hidrógeno.

- *Inhibidores de la reacción de desprendimiento de hidrógeno.* Son sustancias que retardan el desprendimiento del hidrógeno, y que por lo tanto son muy efectivas en disoluciones ácidas. Por el contrario resultan poco efectivos en otros medios donde otro

## 1. INTRODUCCIÓN

proceso de reducción, como la reducción del oxígeno, es el controlante de la reacción catódica.

- *Inhibidores por eliminación (o tipo escoba)*. Estas sustancias actúan eliminando los agentes corrosivos de la disolución, por ejemplo consumiendo el oxígeno del medio por reacción química con el mismo.

- *Inhibidores oxidantes*. Son compuestos que al reducirse sobre la superficie metálica estimulan la formación de películas de óxido pasivantes.

- *Inhibidores en fase vapor*. Son productos de muy alta tensión de vapor que se incluyen en los recipientes del material que se quiere proteger. Estos son transferidos a la superficie del mismo por sublimación y posterior condensación.

El criterio utilizado por W.J. Lorenz y F. Mansfeld establece dos tipos de inhibición, dependiendo de que los procesos implicados en la misma transcurran en la interfase o en la interfase del metal [52]. La inhibición en la interfase está relacionada con la formación de capas de protección tridimensionales (3-D) que generalmente consisten en compuestos poco solubles tales como las capas de óxido originadas en el propio proceso de corrosión, u otro tipo de recubrimientos. Este tipo de inhibición depende fuertemente de las propiedades de dichas capas, especialmente de su porosidad y estabilidad. Este tipo de inhibición será abordado en los siguientes apartados, donde se discute el origen del fenómeno de la pasivación, así como las propiedades de las capas pasivas de óxido. Por el otro lado, la *inhibición interfacial* está causada por una adsorción específica del inhibidor en la superficie del metal originando una capa bidimensional (2-D).

La inhibición interfacial supone una fuerte interacción entre el adsorbato y el sustrato metálico, dependiente del potencial. Teóricamente pueden distinguirse tres casos. En los dos primeros casos el adsorbato es inerte, y su acción inhibidora puede deberse bien a

## 1. INTRODUCCIÓN

la ocupación de la superficie del metal reduciéndose así el área en contacto con el medio corrosivo, o bien a una adsorción específica en los sitios activos. La eficiencia inhibidora ( $\epsilon$ ) depende del potencial del electrodo ( $E$ ), de la concentración del inhibidor ( $C_{inh}$ ) y del tiempo de exposición ( $t_e$ ), pudiendo ser calculada a través de la siguiente expresión:

$$\epsilon(E, C_{inh}, t_e) = \frac{i_{corr}(E, t_e) - i_{inh}(E, C_{inh}, t_e)}{i_{corr}(E, t_e)} \quad (15)$$

donde  $i_{corr}(E, t_e)$  y  $i_{inh}(E, C_{inh}, t_e)$  son las densidades de corriente del proceso de corrosión en ausencia y en presencia de inhibidor, respectivamente.

En el primer caso  $i_{inh} = (1 - \theta)i_{corr}$ , y por lo tanto  $\epsilon = \theta$ , donde:

$$\theta = \Gamma/\Gamma_s \quad (16)$$

siendo  $\Gamma$  la concentración superficial del inhibidor, y  $\Gamma_s$  es la concentración correspondiente a la adsorción de una monocapa de estructura definida.

Estas mismas expresiones pueden ser aplicadas en el segundo caso substituyendo  $\Gamma_s$  por  $\Gamma_{a,s}$  que es la concentración superficial necesaria para la ocupación de todos los sitios activos. En este caso, es posible una fuerte inhibición incluso con un grado de cubrimiento relativamente bajo.

En el tercer y último caso el inhibidor ya no es inerte sino que juega un papel activo en los procesos involucrados en la electrodisolución del metal, pudiendo acelerar la velocidad de la corrosión. El propio adsorbato puede sufrir un proceso redox u otra reacción química, dando lugar a una inhibición de tipo primario o secundario dependiendo de si el efecto inhibidor está originado por el adsorbato original o por el producto de su reacción.



## 1. INTRODUCCIÓN

La superficie de un metal inmerso en una disolución acuosa está siempre cubierta por moléculas de agua. Por lo tanto, la adsorción de las moléculas de inhibidor procedentes de la disolución puede considerarse como un proceso de quasi-substitución, cuya termodinámica depende del número de moléculas de agua que son apartadas de la superficie ( $n$ ) por cada molécula de inhibidor [53].

$$\mu_{\text{Org}}(\text{aq}) + n\mu_{\text{H}_2\text{O}}(\text{ads}) = \mu_{\text{Org}}(\text{ads}) + n\mu_{\text{H}_2\text{O}} \quad (17)$$

donde  $\mu$  representa el potencial químico, y los símbolos (aq) y (ads) hacen referencia a la fase acuosa y a la adsorción en la superficie del metal, respectivamente.

La adsorción del inhibidor depende de la estructura electrónica del mismo, y por lo tanto está influenciada por la presencia de grupos funcionales tales como =NH, -N=N-, -CHO, R-OH y R=R, o bien de anillos aromáticos con electrones  $\Pi$  deslocalizados, que actúan como centros para la quimisorción. Esto se debe a que la mayor densidad electrónica en estos centros favorece el enlace electrónico con los orbitales  $d$  vacantes del metal. También se ha observado como el área y el peso molecular del inhibidor afectan a su eficiencia inhibidora. Por lo general, los aumentos de estos dos parámetros van acompañados de un aumento del poder inhibidor al aumentar su capacidad de cubrimiento y disminuir su solubilidad, respectivamente [54-58]. También existe estudios de la influencia del grado de ramificación de las cadenas hidrocarbonadas [59], entre otros.

La obtención de la isoterma de adsorción es uno de los puntos clave en el estudio de la inhibición por adsorción. Considerando que el disolvente en la interfase se comporta como un medio carente de estructura se obtiene que:

$$\bar{\mu}_{\text{Org}}(\text{aq}) + \bar{\mu}_{\text{C}} = \bar{\mu}_{\text{Org}}(\text{ads}) \quad (18)$$

## 1. INTRODUCCIÓN

donde  $\bar{\mu}$  representan los potenciales electroquímicos, y C denota los centros de adsorción, obteniéndose la siguiente expresión:

$$a_{\text{org}}(\text{ads}) / a_{\text{C}} = a_{\text{org}}(\text{aq}) \cdot e^{-\Delta\bar{G}_{\text{ads}}^{\circ}/RT} = \beta \cdot a_{\text{org}}(\text{aq}) \quad (19)$$



donde  $\beta$  es el denominado coeficiente de adsorción, y  $a_i$  es la actividad.

Identificando  $a_{\text{org}}(\text{ads})$  y  $a_{\text{C}}$  con las fracciones de centros activos ocupados y libres, respectivamente, y combinando las ecuaciones 16 y 19 se obtiene la *Isoterma de Langmuir*

$$\frac{\theta}{1-\theta} = \beta \cdot a_{\text{org}}(\text{aq}). \quad (20)$$

A partir de aquí se pueden introducir diferentes parámetros que nos aproximen a la situación real, mucho más compleja. Por ejemplo, considerando la existencia de interacciones de corto alcance entre las partículas adsorbidas y suponiendo que la energía libre de adsorción varía linealmente con el grado de cubrimiento se llega a la *Isoterma de Frumkin*.

$$\frac{\theta}{1-\theta} \cdot e^{-\left(\frac{2g\theta}{RT}\right)} = \beta \cdot a_{\text{org}}(\text{aq}) \quad (21)$$

El parámetro de interacción  $a=g/RT$  (que puede depender del potencial) es positivo en el caso de interacciones atractivas entre las moléculas de adsorbato, que favorecen la adsorción, y negativo en el caso contrario. La isoterma de Langmuir puede considerarse como un caso particular de esta isoterma cuando  $a=0$ .

## 1. INTRODUCCIÓN

La *Isoterma de Temkin* se obtiene partiendo de la consideración de que la superficie del electrodo es heterogénea, ocupándose preferentemente los centros activos con menor energía libre de adsorción.

$$\frac{e^{2g\theta/RT} - 1}{1 - e^{-\left[\frac{2g}{RT}(1-\theta)\right]}} = \beta a_{\text{org}}(\text{aq}) \quad (22)$$

En la zona central de la isoterma ( $0.2 < \theta < 0.8$ ) esta ecuación se reduce a su forma más conocida, la *Isoterma logarítmica de Temkin*.

$$\theta = \frac{RT}{2g} \ln[\beta \cdot a_{\text{org}}(\text{aq})] \quad (23)$$

Por último, teniendo en cuenta el proceso de sustitución de las moléculas de disolvente pre-adsorbidas por las moléculas del inhibidor según la reacción 16, y empleando las mismas suposiciones que las empleadas en la obtención de la isoterma de Langmuir (superficie homogénea, formación de una monocapa y ausencia de interacciones entre las moléculas de inhibidor adsorbidas) se llega a la *Isoterma tipo Flory-Huggins*.

$$\frac{\theta}{(1-\theta)^n \cdot e^{(n-1)}} = \beta \cdot a_{\text{org}}(\text{aq}) \quad (24)$$

La determinación de parámetros tales como  $\Delta \bar{G}_{\text{ads}}^{\circ}$  ó el parámetro de interacción  $a$ , y su evolución con la temperatura, permite saber cuando se trata de quimisorción o fisisorción, pudiendo en algunas casos saber, en el caso de que la molécula posea varios posibles centros de adsorción, cuál es la orientación que adopta preferencialmente el adsorbato al interactuar con la superficie del metal [60].

## 1. INTRODUCCIÓN

Por lo general el grado de cubrimiento introducido en las diferentes isothermas se calcula a partir de la expresión 15, y haciendo  $\varepsilon=\theta$ , donde  $\theta$  puede ser la fracción de superficie geométrica ocupada o la fracción de sitios activos ocupados, según haya sido definida. En otros casos, también se ha obtenido a partir de las mediciones de la capacidad de la doble capa [61]:

$$\theta = \frac{C_{dl,o} - C_{dl,inh}}{C_{dl,o}} \quad (25)$$

o bien a partir de las resistencias de polarización:

$$\theta = \frac{R_{P,inh} - R_{P,o}}{R_{P,o}} \quad (26)$$

Hay que tener en cuenta que las expresiones del tipo 15 y 25 o 26 sólo son aplicables en el caso de que el inhibidor sea inerte, y su acción se limite a guarnecer el metal del medio corrosivo. Por ello es necesario el análisis de los datos electroquímicos para elucidar el mecanismo de acción del inhibidor. Una información valiosísima al respecto la proporcionan las pendientes de Tafel de los procesos anódico y catódico. Por lo general, un inhibidor inerte no debiera cambiar el valor de la pendiente de Tafel, a menos que el potencial de corrosión esté muy próximo al potencial de desorción. En este caso, las medidas potenciodinámicas o en el estacionario (d.c.) no proporcionan información exacta de la velocidad de corrosión, y los resultados de impedancia se ven afectados por la amplitud de la perturbación sinusoidal debido a la no linealidad del sistema originada por la discontinuidad de la isoterma de adsorción en la vecindad del potencial de corrosión. En este caso, la velocidad de corrosión en presencia del inhibidor sólo puede ser evaluada a altas frecuencias [52].

## 1. INTRODUCCIÓN

Por último, los desplazamientos del potencial de corrosión ( $E_{\text{corr}}$ ) con la adición de inhibidor, así como la variación de la eficiencia inhibidora con el potencial proporcionan información acerca de si la acción inhibidora se produce en los centros activos anódicos o bien actúa preferentemente disminuyendo la velocidad de la reacción catódica [62-66].

### 1.5 El fenómeno de la pasivación

La pasividad de los metales es un fenómeno conocido desde la antigüedad. Se estudió principalmente en el hierro, teniéndoselo por un fenómeno curioso, por el cuál el metal se comporta como si fuera noble en condiciones en que cabría esperar que fuera atacado muy severamente. La pasivación involucra un retardo del pasaje de los iones metálicos de la red cristalina del metal al medio corrosivo o a la forma de un compuesto diferente. La aparición del estado pasivo se visualiza por la existencia de una zona con pendiente negativa en la curva de polarización. Esto implica que el aumento del potencial está acompañado de un aumento de la resistencia del metal a la corrosión. Esta definición fenomenológica deja de lado, tanto el mecanismo de la pasividad como la estructura de la película pasiva.

Además del hierro, otros muchos metales presentan este fenómeno de la pasividad. En todos los casos se observa una característica común: la pasividad aparece por encima de un cierto potencial, llamado potencial de Flade. Este potencial varía según el metal y el medio corrosivo considerados. A.Franck y K.J.Vetter, sin embargo, encontraron que todos mostraban una misma dependencia con el pH de acuerdo con una ecuación del tipo:

$$E_{F,2} = E_{F,1} - 0.059\text{pH} \quad (27)$$

La primera teoría que explica la aparición de este fenómeno fue enunciada por Faraday en 1836, y atribuía el fenómeno a la formación de una fina película de óxido sobre

## 1. INTRODUCCIÓN

la superficie metálica. Una vez formada una película continua de óxido, su engrosamiento sólo puede producirse por transporte de iones a través de la misma. Si se trata de películas muy delgadas se obtienen a través de las mismas campos eléctricos del orden de  $10^6$  a  $10^7$   $\text{V}\cdot\text{cm}^{-1}$ . A campos tan altos no se cumple la ley de Ohm, y la corriente que circula a través del film es una función exponencial de la intensidad del campo. A medida que aumenta el espesor de la película de óxido, si se mantiene el potencial constante, el campo eléctrico a través de la misma disminuye. De esto se desprende que la velocidad de engrosamiento de la película decrece con el tiempo y llega finalmente a un estado estacionario. En este estado estacionario, la velocidad de formación de la película anódica es igual a la velocidad de disolución de la misma en el medio.

Al aumentar el potencial la condición límite de engrosamiento de una película anódica está dada por el potencial al cuál comienza el desprendimiento de oxígeno. Para óxidos semiconductores el potencial máximo alcanzable en disoluciones acuosas es de aproximadamente 2 V, en tanto que para óxidos aislantes, al no circular los electrones necesarios para la reacción de desprendimiento de oxígeno, se puede llegar hasta valores de orden de los 1000 V [37].

La teoría de Faraday contempla sólo una faceta de la situación real, mucho más compleja, ya que en ella juegan un papel importante fenómenos de adsorción iónica y molecular y la formación de capas de sal sobre el metal. Posteriormente, el empleo de nuevas y variadas técnicas, tanto electroquímicas como no electroquímicas, permitieron la detección e identificación de intermedios, así como de reacciones químicas genéricamente denominadas efectos de envejecimiento [67-75]. Las teorías elaboradas para interpretar estos fenómenos se basan tanto en los primitivos conceptos de las modificaciones de la estructura metálica, en cambios de la velocidad de reacción, en la formación de películas de adsorción,

## 1. INTRODUCCIÓN

de capas de óxido, etc., como en las modernas ideas de la inducción por carga espacial iónica de A.T.Fromhold y J.Kruger [76] o por carga fija bipolar de M.Sakashita y N.Sato [77]. La primera de estas dos últimas teorías establece que la carga espacial iónica puede disminuir apreciablemente, y en forma creciente dentro del óxido, la corriente iónica asistida por el campo eléctrico a medida que el espesor aumenta. La segunda plantea el carácter bipolar de la película hidratada con distinto carácter de selectividad iónica en ambas interfases, que tiene capacidad de rectificar la corriente iónica. El signo de la bipolaridad y el grado de selectividad en cada interfase determina, asiste o inhibe una deshidratación electroquímica de la película con la consiguiente pasividad inducida. Estas ideas originaron una larga polémica que se polarizó, por un lado, en la teoría de la pasividad por adsorción de oxígeno, representada en su forma más acabada por H.H.Uhlig y, por el otro, en la teoría de la película de óxido, interpretada originalmente por W.J.Müller [78].

Sato elaboró un modelo cinético general que contempla la presencia de tres de los mecanismos moleculares de pasividad, que son el de la película quimisorbida de Uhlig, el de la pasividad inducida por carga espacial iónica, y la inducida por carga fija bipolar. La formación de una película de óxido delgada modifica la estructura de la doble capa complicando el proceso de disolución, que comprende su transferencia desde el metal a la fase óxido, difusión a través de la misma y finalmente su transferencia e hidratación a través de la doble capa de Helmholtz en la interfase óxido/disolución. Según este modelo general, si existe una película pasivante, la corriente de disolución del metal pasivado aumenta, permanece constante o disminuye, dependiendo de la relación entre el espesor de la película ( $L$ ) y la diferencia de potencial entre el metal y el medio corrosivo ( $\Delta V_H$ ) [79]. De forma simplificada se tiene que:

## 1. INTRODUCCIÓN

$$\Delta V_H = \frac{\Delta V_M}{1 + \frac{\epsilon_H L}{\epsilon_F \delta}} \quad (28)$$



donde  $\delta$  es el espesor de la doble capa de Helmholtz y  $\epsilon_H$  y  $\epsilon_F$  son las constantes dieléctricas de las capas de Helmholtz y de óxido, respectivamente. De esta ecuación se desprende que la adsorción de átomos de oxígeno disminuye  $\Delta V_H$  y puede pasivar al metal. Sin embargo, la corriente de disolución puede aumentar con el incremento de  $\Delta V_M$  sin que la película adsorbida crezca más allá de la monocapa. El modelo interpreta entonces tanto el comportamiento de metales sin película, como los recubiertos con monocapas adsorbidas y películas que crecen en función de  $\Delta V_M$  a diferentes velocidades.

Cuando un óxido metálico está en contacto con alguno de sus componentes (metal u oxígeno), no se puede llegar al equilibrio termodinámico a menos que el óxido deje de ser estequiométrico, esto es, que tenga alguno de sus componentes en exceso respecto a lo indicado por la fórmula química. A pesar de que al introducir un componente en exceso se consume energía, hay también un aumento rápido de la entropía del sistema. Como resultado, la energía libre presenta un mínimo para un cierto grado de no estequiometría.

En el caso del óxido de níquel los iones  $O^{2-}$  son demasiado grandes para acomodarse en sitios intersticiales, y la presencia de un exceso de oxígeno conduce a la formación de vacancias de  $Ni^{+2}$ . Durante el crecimiento del óxido, el oxígeno adsorbido toma electrones e iones  $Ni^{+2}$  del interior del cristal de NiO. De esta manera, el oxígeno que se incorpora a la red de óxido crea huecos en la red cristalina, o sea, produce vacancias de cationes y electrones en la red. Los óxidos de este tipo conducen la electricidad por movimiento de huecos de electrones (huecos positivos) y por lo tanto son semiconductores de tipo P. Como el movimiento de huecos positivos y de electrones libres es mucho más fácil que el



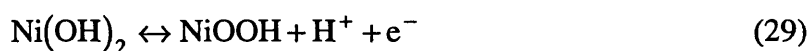
## 1. INTRODUCCIÓN

movimiento de iones, la oxidación estará controlada principalmente por la difusión iónica. Por medio de marcadores radiactivos se ha comprobado que en los metales comunes el crecimiento de la capa pasiva se produce por difusión del metal hacia fuera del óxido, no detectándose movimiento del oxidante hacia dentro [37]. Según lo dicho, un óxido será tanto más protector cuanto menor sea el número de defectos iónicos que contenga y más difícil sea el movimiento de los mismos.

### 1.6 El hidróxido de Níquel

El estudio de los electrodos de hidróxido de níquel es debido, como se adelantaba en el apartado 1.1, a su uso en baterías alcalinas, en la catálisis de oxígeno, etc. En la literatura aparecen descritos diferentes modos de preparación de los mismos: electrodeposición [80-82], técnicas de sputtering [15-18,83], voltametría cíclica (CV) [7,84,85], aplicación repetitiva de pulsos de onda cuadrada (RSWPS) [8,86] o simplemente mediante la aplicación de un potencial constante [87] (estas tres últimas llevadas a cabo en medio básico sobre un substrato de níquel), entre otras.

En medio básico, la oxidación del hidróxido de níquel puede quedar descrita con la siguiente ecuación:



Esta reacción es la responsable de sus propiedades electrocrómicas, así como del uso del hidróxido de níquel como electrodo positivo en baterías alcalinas.

El modelo generalmente empleado para describir esta reacción electroquímica incluye una transferencia electrónica a través de la red del hidróxido de níquel y una transferencia lenta de protones. Durante la oxidación el protón se difunde desde el seno del hidróxido de níquel hacia la interfase con el electrolito, donde reacciona con un  $\text{OH}^-$  para dar lugar a una

## 1. INTRODUCCIÓN

molécula de agua. Durante la reducción ocurre el proceso contrario, pasando a ocupar el protón la vacancia protónica anteriormente originada [88]. El proceso de oxidación (carga del electrodo) se inicia cerca de la fuente de electrones, ya que el hidróxido de níquel es un pobre conductor electrónico. Por el contrario, el oxi-hidróxido resultante presenta una alta conductividad electrónica por lo que inicialmente no existen caminos preferenciales durante la reducción [89]. Sin embargo, durante la descarga del electrodo pueden originarse zonas aisladas de NiOOH rodeadas de Ni(OH)<sub>2</sub> aislante, lo que el proceso de descarga no queda completado, como propone R.W.Crocker en su modelo óptico de las dos capas [90]. Los datos obtenidos por elipsometría demuestran la presencia de núcleos de NiOOH incluso a potenciales muy catódicos [91].

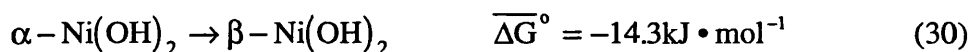
Las propiedades estructurales y electrónicas de las especies involucradas en estos procesos se han estudiado mediante el empleo de técnicas electroquímicas (espectroscopia de impedancia electroquímica, voltamperometría cíclica, etc.) y no electroquímicas (espectroscopia Raman, espectroscopia de reflectancia, elipsometría, infrarrojos, etc.).[91-100].

Estos estudios revelan que la forma reducida, es decir, la capa de Ni(OH)<sub>2</sub>, se comporta como un pobre aislante, cuya capacidad varía marcadamente con el potencial, pero se mantiene independiente del espesor para films no excesivamente gruesos [101]. En concreto, el hidróxido de níquel se comporta como un semiconductor de tipo p, y cumple, en un cierto rango de potenciales, la ecuación de Mott-Schottky. Por el contrario, el NiOOH presenta una mejor conductividad eléctrica, y su capacidad es también mucho mayor que la de la forma reducida, pudiendo por tanto, absorber una apreciable cantidad adicional de carga.

## 1. INTRODUCCIÓN

Los estudios acerca de la estructura de estas dos especies revelan que ambas existen en, al menos, dos modificaciones estructurales. H.Bode las denominó  $\alpha$  y  $\beta$  en el caso del  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , mientras que las dos estructuras cristalinas asociadas al  $\text{NiOOH}$  se denominaron  $\beta$  y  $\gamma$ - $\text{NiOOH}$  [93].

El  $\alpha$ - $\text{Ni}(\text{OH})_2$  se presenta en forma de pequeños cristallitos en forma de aguja, de aproximadamente  $150 \times 30 \text{ \AA}$  [102]. Esta especie se encuentra altamente hidratada, con las moléculas de agua formando una capa interlaminar entre los planos de  $\text{NiO}_2$ , por lo a menudo se representa como  $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2 \cdot 0.66\text{H}_2\text{O}$ , con una densidad de  $2.6\text{-}2.8 \text{ gr}\cdot\text{cm}^{-3}$ . Es altamente inestable en medio básico concentrado, transformándose progresivamente en  $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ . Durante la conversión estas moléculas de agua abandonan estas posiciones en el espacio interlaminar pasando a ocupar las vacancias de la celda principal.



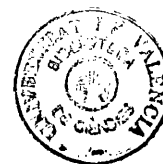
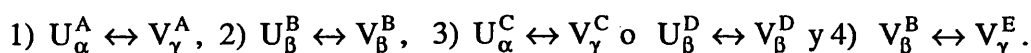
El  $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$  se caracteriza por una celda unidad hexagonal con una estructura en capas, con un átomo de níquel, y dos de oxígeno e hidrógeno por celda, con una distancia entre planos de  $\text{NiO}_2$  calculada en  $c_0 = 4.605 \text{ \AA}$ , y con la distancia Ni-Ni dada por  $a_0 = 3.126 \text{ \AA}$ . En el  $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$  estos parámetros son  $a_0 = 3.126 \text{ \AA}$  y  $c_0 = 4.605 \text{ \AA}$ , lo que significa que la transformación procede con una disminución de volumen, debido a la migración de la moléculas de agua del espacio interlaminar [99].

La oxidación del  $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$  conduce al  $\beta\text{-NiOOH}$ , con  $c_0 = 4.84 \text{ \AA}$ , debido a que la pérdida del protón hace aumentar la repulsión entre oxígenos. También se produce una contracción de la distancia Ni-Ni, que ahora es de  $a_0 = 2.81 \text{ \AA}$ . El resultado es un descenso

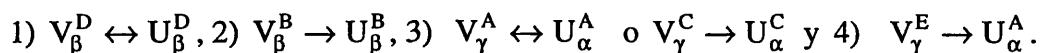
## 1. INTRODUCCIÓN

neto del volumen calculado en un 15%. La incorporación de moléculas de agua y de metales alcalinos en el espacio interlaminar, hace aumentar  $c_0$  hasta  $6.9 \text{ \AA}$ , obteniéndose el denominado  $\gamma\text{-NiOOH}$ . La expansión inherente a esta transformación introduce microfracturas en la superficie del material que de este modo incrementa su superficie activa [99].

Posteriormente a los trabajos de Bode, la interpretación de voltamperogramas más complejos llevó a postular la existencia de nuevas estructuras. El esquema reactivo más completo fue el propuesto por R.Barnard y C.F.Randell [103-105], que se expone a continuación. Empleando su misma terminología, donde U representa la forma reducida y V el electrodo cargado, se tiene que en el barrido anódico, y en orden creciente de potencial redox:

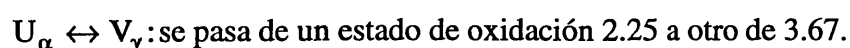


En el barrido catódico la asignación realizada es la siguiente:

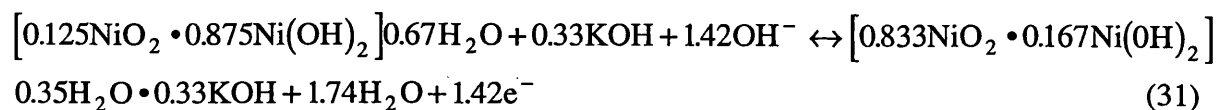


Las estructuras  $U_{\alpha}^A$  y  $U_{\beta}^B$  se identifican como las formas activadas, mientras que  $U_{\alpha}^C$  y  $U_{\beta}^D$  se corresponden con las formas desactivadas.

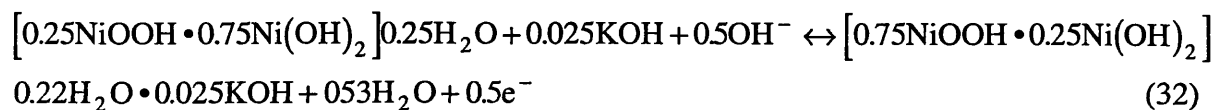
Por otra parte,  $V_{\gamma}^A$  y  $V_{\gamma}^C$  por un lado, y  $V_{\gamma}^E$  por el otro, pueden identificarse con las formas  $\gamma_1$  y  $\gamma_2$ , respectivamente, que aparecen en trabajos desarrollados por otros autores. Atendiendo a la composición química de las dos estructuras generales del hidróxido y el oxi-hidróxido, Barnard y Randell proponen las siguientes reacciones:



## 1. INTRODUCCIÓN

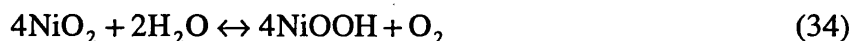
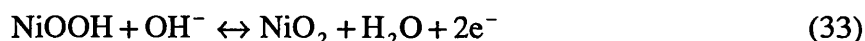


$U_\beta \leftrightarrow V_\beta$ : el cambio en el estado de oxidación es de 2.25 a 2.75.



No obstante, los trabajos realizados con una microbalanza de cuarzo revelan que, en realidad, existe un continuo de formas de hidróxido de níquel cuyas estructuras y propiedades son intermedias entre las que presentan las dos formas generales,  $\alpha$  y  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> [102].

Ambas formas del hidróxido de níquel presentan un comportamiento distinto frente a la catálisis de oxígeno, lo que resulta en valores diferentes de la pendiente de Tafel, que se calcula en 45 mV·dec<sup>-1</sup> en el  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> y en 90 mV·dec<sup>-1</sup> para el  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> [8]. Uno de los mecanismos propuestos en la literatura es el que se expone a continuación, y que incluye la formación de Ni<sup>+4</sup>, y un proceso posterior de descomposición química [9]:



### 1.7 Teoría de semiconductores

De acuerdo con lo expuesto en el apartado 1.5 los óxidos que se forman en la superficie de un metal presentan propiedades semiconductoras, y por lo tanto, sus propiedades electrónicas se pueden describir haciendo uso del modelo de bandas. En semiconductores, las bandas de conducción y de valencia están separadas debido a la existencia de regiones prohibidas de energía que conforman el denominado *bandgap* o banda hueca, donde la probabilidad de encontrar un electrón es nula. En el estado

## 1. INTRODUCCIÓN

fundamental la banda de valencia está completamente llena, y la de conducción vacía, por lo que no contribuyen a la conductividad. No obstante, a temperatura ambiente, algunos electrones pueden abandonar la banda de valencia, creándose un hueco, y pasar a la de conducción por simple excitación térmica. Los electrones móviles en la banda de conducción y los agujeros en la de valencia tienen funciones de onda que se extienden a través del cristal, no estando localizados en un solo átomo. Estos electrones y huecos sí pueden incrementar su energía (y velocidad) como respuesta a la aplicación de un campo eléctrico, y por lo tanto sí conducen la electricidad.

En el caso de los óxidos que se forman en la naturaleza, la existencia de impurezas e imperfecciones en la red cristalina introduce niveles de energía localizados en el *bandgap*. En el óxido de níquel, NiO, las impurezas de Ni<sup>+3</sup> actúan como aceptores, debido a que un orbital de la banda de valencia se queda desocupado (tiene un electrón menos que el Ni<sup>+2</sup>) y por lo tanto, tiene una energía ligeramente superior al máximo de la banda de valencia, situándose en el *bandgap*, pudiendo aceptar electrones de ésta última. Las vacancias de Ni<sup>+2</sup> también actúan como aceptores, debido a que deben extraerse dos electrones del anión O<sup>-2</sup> vecino para mantener la electroneutralidad en dicha región del cristal. Los orbitales del O<sup>-2</sup> que se quedan vacíos aumentan su energía y se sitúan en el *bandgap*, pudiendo también aceptar electrones de la banda de valencia. Cuando estos orbitales vacíos capturan un electrón de la banda de valencia se origina un hueco en dicha banda, dejando la región del cristal donde se localiza la impureza de Ni<sup>+3</sup> o la vacancia de Ni<sup>+2</sup> cargada negativamente [106]. Otro tipo de defectos que pueden actuar como aceptores (o como donores, según el caso) son las dislocaciones, límites de grano, etc. En general, el término *trap* se usa para denominar a los niveles de energía localizados en el *bandgap* que tienen su origen en las imperfecciones de la red del cristal o en las impurezas, tal y como se ha descrito.

## 1. INTRODUCCIÓN

Cuando un óxido entra en contacto con una disolución acuosa se produce la adsorción de protones, hidroxilos, y posiblemente, de otros iones presentes en la disolución. Los protones se adsorben sobre los  $O^{-2}$  que se encuentran en la superficie del óxido, que tienen propiedades de base de Lewis debido a su capacidad para donar pares de electrones, mientras que los hidroxilos se adsorben sobre los  $M^{+n}$  de la superficie, que por lo tanto se comportan como ácidos de Lewis. Por lo general la superficie adsorberá un exceso de una de estas dos especies, dependiendo del pH de la disolución, quedando cargada eléctricamente. En un semiconductor, la carga asociada con la adsorción de estas especies es la principal contribución a la doble capa de Helmholtz.

La adsorción sobre los sitios de Lewis conduce a la pérdida de la capacidad de los mismos de actuar como estados superficiales. Los estados superficiales son niveles energéticos localizados en la superficie. La actividad de estos estados superficiales conduce a la presencia de cargas eléctricas fijas en la superficie del óxido. Los iones  $M^{+n}$  y  $O^{-2}$ , anteriormente citados, se corresponderían con estados superficiales intrínsecos, también denominados “iónicos” o *Tamm states* cuando el semiconductor tiene un gran carácter iónico. La energía de los orbitales de valencia de los  $O^{-2}$  superficiales es mayor que en el seno del sólido debido a una menor atracción electrostática por parte de los cationes vecinos, consecuencia del menor número de estos últimos. La energía de estos orbitales es ligeramente mayor que la correspondiente al máximo de la banda de valencia, y tienen carácter de donantes de electrones, ya que, cuando están ocupados la superficie es neutra. Por el contrario, los niveles de energía desocupados de los cationes superficiales de metales de transición pueden actuar como aceptores electrónicos, siendo la energía de los mismos ligeramente inferior a la de la banda de conducción [106]. Por otra parte, los iones adsorbidos, o no adsorbidos pero lo suficientemente próximos a la superficie para poder

## 1. INTRODUCCIÓN

intercambiar electrones con las bandas del óxido, pueden actuar como estados superficiales extrínsecos.

La transferencia de electrones en la superficie de un semiconductor, cualquiera que sea su sentido, origina una región de espacio carga. La carga en esta región se corresponde con los *traps* ionizados, asociados fundamentalmente a vacancias e impurezas cerca de la superficie, y con los electrones y agujeros móviles en las bandas de conducción y de valencia, respectivamente. La aplicación de un potencial hace variar la energía de los electrones y huecos que se encuentran en la superficie del metal, y como respuesta, la concentración de éstos aumenta o disminuye originando un exceso de carga. Dependiendo del potencial, la región de espacio carga se puede presentar en su forma agotada (*depletion layer*), invertida (*inversion layer*) o acumulada (*accumulation layer*) [107].

Cuando la región de espacio carga se encuentra en su forma agotada ésta se debe únicamente a los *traps* ionizados (que son los portadores mayoritarios), o la presencia de iones en dicha región, que al estar localizados no pueden moverse libremente en respuesta a la aplicación de un campo eléctrico (como sí hacen los portadores de carga móviles), no encontrándose portadores minoritarios cerca de la superficie. La forma acumulada resulta de la exceso de portadores mayoritarios (electrones en un semiconductor de tipo n y huecos en un semiconductor de tipo p) en la superficie del semiconductor. Lo contrario ocurre si se hace disminuir el número de portadores de carga mayoritarios, para pasar primero a su forma agotada y después a su forma invertida cuando el número extraído es tan elevado que la banda donde se encuentran los portadores mayoritarios no puede suministrar la suficiente cantidad de los mismos sin que su energía varíe en exceso. Por ejemplo, si se aplica un potencial tal que el semiconductor se hace muy negativo con respecto a la disolución, las bandas de conducción y de valencia disminuyen su energía cerca de la superficie para



## 1. INTRODUCCIÓN

favorecer la acumulación de electrones: si el semiconductor es de tipo n la región de espacio carga estará en su forma acumulada (muchos electrones, portadores mayoritarios, cerca de la superficie), mientras que en un semiconductor de tipo p, estará en su forma invertida, ya que los electrones son, en condiciones normales, los portadores minoritarios, pero la variación del potencial los convierte en los portadores mayoritarios.

En general, la variación del voltaje externo no es correspondido con un idéntico cambio del voltaje a través de la región de espacio carga, debido a que parte de la caída de potencial se puede producir a través de la doble capa de Helmholtz. Una caída óhmica adicional puede producirse a través de la capa de óxido si éste es bastante aislante, pero por lo general, el alto nivel de dopantes existente en los óxidos hace que dicha contribución sea despreciable. Por lo tanto:

$$\Delta V = \Delta V_S + \Delta V_H \quad (35)$$

donde  $\Delta V$  representa la variación del potencial aplicado, y  $\Delta V_S$  y  $\Delta V_H$  son las caídas de potencial en las regiones de espacio carga y la doble capa de Helmholtz, respectivamente.

Según lo expuesto hasta ahora, de acuerdo con los diferentes sitios donde se produce un almacenamiento de carga (doble capa de Helmholtz, región de espacio carga y estados superficiales) también hay varias contribuciones a la capacidad total del sistema:

$$C_{\text{tot}}^{-1} = (C_{\text{SC}} + C_{\text{SS}})^{-1} + C_{\text{H}}^{-1} \quad (36)$$

donde  $C_{\text{tot}}$  es la capacidad total, y  $C_{\text{SC}}$ ,  $C_{\text{SS}}$  y  $C_{\text{H}}$  son las capacidades asociadas a la región de espacio carga, a los estados superficiales y a la doble capa de Helmholtz, respectivamente. Por lo general  $C_{\text{H}} \gg C_{\text{SC}}$  y la capacidad de la doble capa de Helmholtz puede despreciarse frente a ésta. Otras veces, se le asigna un valor constante, o bien se determina de los datos a

## 1. INTRODUCCIÓN

altas frecuencias [108-113]. Por otra parte, como se discutirá en el apartado 3.2.1 la contribución de los estados superficiales es despreciable a altas frecuencias, de modo que casi toda la caída de potencial se produce en la región de espacio carga, y la ecuación de Mott-Schottky puede ser aplicada.

$$C_{SC}^{-2} = \frac{2}{eN_p \epsilon_r \epsilon_0} \left( E - E_{fb} - \frac{kT}{e} \right) \quad (37)$$



donde  $k$  es la constante de Boltzmann,  $e$ , la carga del electrón,  $T$  la temperatura,  $E_{fb}$  es el potencial de banda plana, y  $\epsilon_0$  y  $\epsilon_r$  son las constantes dieléctricas del vacío y la constante dieléctrica relativa del semiconductor en estudio, respectivamente. El potencial de banda plana es el potencial al cuál el exceso de carga en la región de espacio carga se hace nulo.

Ajustando el potencial, de modo que la región de espacio carga esté en su forma agotada, se puede calcular el número de defectos en la red (vacancias de  $Ni^{+2}$ , impurezas de  $Ni^{+3}$ , dislocaciones, etc.), ya que cuando la región de espacio carga está en su forma agotada está sólo se debe a los *traps* ionizados, que tienen su origen en estos defectos.



## **2. Experimental**



## 2.1 Descripción de las Técnicas

### 2.1.1 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica

La técnica de espectroscopia de impedancias (EIS) consiste, básicamente, en la aplicación de una señal sinusoidal de pequeña amplitud, del tipo  $\Delta E_{sen}(\omega t)$ , sobre un determinado punto del sistema, en estado estacionario, a un determinado potencial [114].

En el caso de que la celda electroquímica presente un comportamiento lineal, la respuesta a la perturbación será una señal de intensidad también sinusoidal, pero con cierto desfase respecto de la señal perturbadora. La señal de intensidad está determinada por una ecuación diferencial de orden  $n_{th}$  en  $y(t)$ ,

$$b_0 \frac{d^n y(t)}{dt^n} + b_1 \frac{d^{n-1} y(t)}{dt^{n-1}} + \dots + b_n y(t) = a_0 \frac{d^m x(t)}{dt^m} + a_1 \frac{d^{m-1} x(t)}{dt^{m-1}} + \dots + a_m x(t) \quad (38)$$

donde  $x(t)$  es la señal perturbadora e  $y(t)$  es la respuesta del sistema, o bien por  $n$  ecuaciones diferenciales de primer orden [115].

Si nuestro sistema no es lineal, la contribución de los armónicos no va a ser despreciable frente a la del fundamental, y también fluirán corrientes a las frecuencias  $2\omega$ ,  $3\omega$ , etc., que son los denominados armónicos.

En la práctica, se parte de la hipótesis de que nuestro sistema presenta comportamiento lineal, ya que en caso contrario, el análisis de los datos se complicaría excesivamente, haciéndolo impracticable. Con el objeto de que la hipótesis de linealidad sea lo más correcta posible, se trabaja con perturbaciones de pequeña amplitud, del orden de 5 o 10 mV, sobre todo si se producen cambios bruscos de pendiente en la zona de la curva potencioestática que se está estudiando.

## 2. EXPERIMENTAL

Mediante el uso de algoritmos, tales como las transformadas de Laplace o de Fourier, podemos pasar del dominio de tiempos al de frecuencias, y evaluar de este modo la función impedancia,  $Z(j\omega)$ .

$$Z(j\omega) = \frac{\Delta E(j\omega)}{\Delta I(j\omega)} = \frac{L[\Delta E(t)]}{L[\Delta I(t)]} = F\left[\frac{\Delta E(t)}{\Delta I(t)}\right] \quad (39)$$

donde  $\omega$  es la frecuencia angular y,  $j^2 = -1$ .  $\zeta$  y  $\Gamma$  se corresponden con las transformadas de Laplace y de Fourier, respectivamente, de una función en el dominio del tiempo para pequeñas variaciones superpuestas a un estado estacionario corriente/potencial que se restituye al eliminarse la perturbación.

La impedancia se representa por un número complejo, donde  $\text{Re}(Z)$  es la parte real de la impedancia e  $\text{Im}(Z)$  la parte imaginaria. A partir de las ecuaciones 40 y 41 se pueden calcular el módulo,  $|Z|$ , y la fase,  $\Theta$ , de la impedancia.

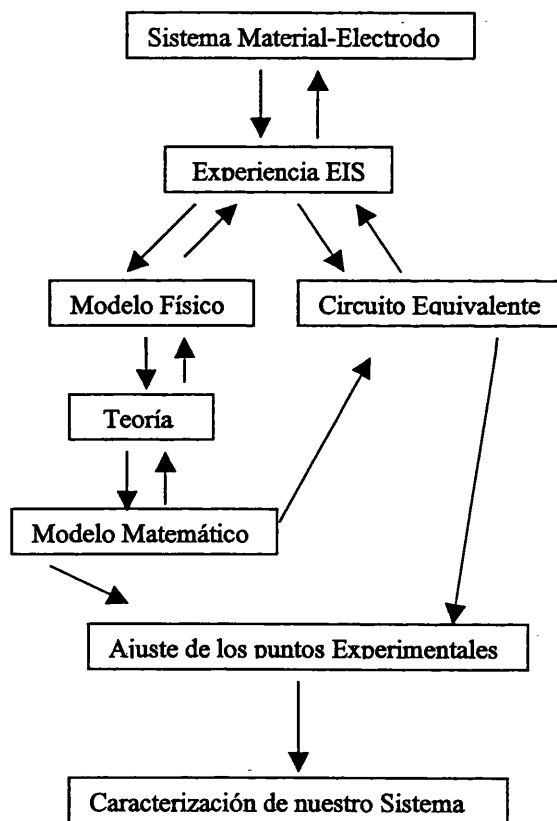
$$|Z| = \sqrt{\text{Re}(Z)^2 + \text{Im}(Z)^2} \quad (40)$$

$$\Theta = \arctan \frac{\text{Im}(Z)}{\text{Re}(Z)} \quad (41)$$

A partir de los datos experimentales obtenidos, para un determinado sistema, se propone un circuito equivalente. El concepto de circuito equivalente está basado en la idea de que al estar trabajando con medidas eléctricas, se puede asimilar cada elemento de nuestro sistema electroquímico al elemento de un circuito eléctrico, que se denomina equivalente. Este circuito equivalente está caracterizado por una función de transferencia, que nos relaciona la señal obtenida con la perturbación aplicada. Para que el circuito

## 2. EXPERIMENTAL

equivalente pueda ser válido, los puntos obtenidos experimentalmente se deben ajustar a los obtenidos a partir de la función de transferencia. Ahora bien, un buen ajuste es condición necesaria, pero no suficiente. Los elementos del circuito deben tener una interpretación física coherente. Para ello, se desarrollan teorías y modelos físicos que expliquen los procesos que acontecen en la celda electroquímica. A partir de ese modelo físico se deduce un modelo matemático que deberá corresponderse con el obtenido empíricamente, y que se materializa con la función de transferencia.



Los datos de impedancia electroquímica se suelen representar de dos formas distintas: los diagramas de Nyquist y de Bode. En los Diagramas de Bode se representan el módulo de la impedancia frente a la frecuencia en escala logarítmica, así como la fase de la misma frente al logaritmo de la frecuencia. En los Diagramas de Nyquist se representan la parte real



## 2. EXPERIMENTAL

e imaginaria de la impedancia en los ejes x e y, respectivamente, a diferentes frecuencias.

### 2.1.2 Técnicas potenciodinámicas

Las técnicas potenciodinámicas consisten en la aplicación de un barrido de potenciales en un determinado intervalo de potenciales. El potencial aplicado sobre el electrodo de trabajo varía linealmente con el tiempo, con una pendiente que se corresponde con la velocidad de barrido. Las expresiones analíticas que relacionan el potencial con el tiempo, son las que se muestran a continuación:

$$E = E_i \pm v.t \quad (42)$$

donde  $E_i$  es el potencial inicial y,  $v$  es la velocidad de barrido.

En la *voltamperometría cíclica* (CV) se aplica un barrido de potencial triangular de forma repetitiva. Inicialmente, el potencial varía de forma lineal con el tiempo, de acuerdo con la ecuación 42, y una vez alcanzado un valor  $E_\lambda$  de potencial, denominado potencial de retorno, éste varía linealmente con el tiempo hasta recuperar el valor inicial según la expresión:

$$E = E_\lambda \pm v.t \quad (43)$$

La morfología de las curvas intensidad/potencial así obtenidas nos proporciona información acerca de los procesos físico-químicos que se desarrollan en la celda electroquímica. De estas curvas se obtienen parámetros tales como densidad pico de corriente, potencial de pico, semi-anchura de onda, etc. Observando como afectan a estos parámetros las variables experimentales, tales como la velocidad de barrido,  $v$ , la temperatura,  $T$ , el valor de los potenciales de inicio,  $E_i$ , y de retorno,  $E_\lambda$ , se puede obtener información cuantitativa de los procesos existentes en la celda [116].

## 2. EXPERIMENTAL

La *voltamperometría cíclica de pequeña amplitud* (SACV) es una particularización de la voltamperometría cíclica, consistente en la aplicación de un barrido de potenciales con una amplitud,  $\Delta E$ , del orden de 10 mV, alrededor del potencial de corrosión,  $E_{\text{corr}}$ , del sistema, con el objetivo de calcular el valor de la resistencia de polarización,  $R_p$ . La elección de la velocidad de barrido a la cuál se efectúa el barrido de potencial es de crucial importancia, sobre todo en los sistemas donde el valor de la corriente de intercambio, o de corrosión, es muy pequeño. El límite máximo de velocidad puede ser calculado a partir de la expresión:

$$v_{\text{max}} < \pi \cdot \Delta E \cdot f / 10 \quad (44)$$

donde

$$f = \frac{1}{4\pi R_u C_{dl}} \left( 1 - \frac{1}{R_p} \sqrt{R_p^2 - 4R_u R_p - 4R_u^2} \right) \quad (45)$$

por lo que  $f$  depende de la resistencia no compensada,  $R_u$ , la resistencia de polarización,  $R_p$ , e incluso de la capacidad de la doble capa,  $C_{dl}$  [117].

La elección de la velocidad de barrido es también de gran importancia a la hora de calcular las pendientes de Tafel,  $b_i$ . El valor de las pendientes de Tafel nos proporciona información de carácter cinético, y a partir de las mismas se puede evaluar el coeficiente de transferencia electrónica de las reacciones anódica,  $\alpha_a$ , y catódica,  $\alpha_b$ :

$$\alpha_i = \frac{2.3RT}{b_i nF} \quad i = a \text{ ó } b \quad (46)$$

siendo también estas pendientes necesarias para el cálculo de la intensidad de corrosión:

## 2. EXPERIMENTAL

$$i_{\text{corr}} = \frac{b_a b_c}{2.3(b_a + b_c)R_p} \quad (47)$$

La ecuación 47 es la base de la *técnica de la resistencia de polarización* [118,119], de acuerdo con Wagner, Traud y Stern. Esta ecuación es válida mientras la relación entre la intensidad de corriente,  $i$ , y el potencial,  $E$ , pueda ser expresado según la expresión:

$$i = i_{\text{corr}} \left( e^{\frac{2.3(E-E_{\text{corr}})}{b_a}} - e^{-\frac{2.3(E-E_{\text{corr}})}{b_c}} \right) \quad (48)$$

En la zona de sobrepotenciales donde una de las dos contribuciones a la intensidad total sea despreciable, y todavía no se observen efectos de la polarización por concentración, consecuencia de la velocidad limitada con que se produce el transporte de materia al electrodo, se puede aplicar la ecuación de Tafel. En el intervalo de potenciales donde se observa un comportamiento lineal el proceso electroquímico está controlado por la transferencia electrónica.

$$E = a + b_i \log i \quad (49)$$

Este mismo procedimiento puede ser aplicado en el cálculo de las pendientes de Tafel para la evolución de oxígeno o en cálculo de la corriente de intercambio,  $i_0$ . En este caso, los parámetros  $E_{\text{corr}}$  e  $i_{\text{corr}}$  deben ser sustituidos por  $E_{1/2}$  e  $i_0$ .

## 2.2 Procedimiento Experimental

### 2.2.1 Descripción de la celda electroquímica

Las experiencias realizadas en medio ácido se han llevado a cabo en una celda de corrosión artesanal. El material de esta celda es vidrio pírax, y consta de tres

## 2. EXPERIMENTAL

compartimentos separados entre sí por placas de vidrio fritado. En uno de los compartimentos se coloca el contra-electrodo, que consiste en una lámina de platino de gran área. En este electrodo se produce una de las semi-reacciones de celda, y en ningún caso debe limitar el flujo de corriente a través del electrodo de trabajo. La situación ideal sería aquella en que el contra-electrodo envolviera circularmente al electrodo de trabajo, ya que de este modo se lograría una distribución perfecta de la corriente.

En otro de los compartimentos se sitúa el electrodo de referencia. Los dos tipos de electrodo de referencia empleados han sido el de  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl sat.}$  y el de  $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl sat.}$ , cuyos potenciales respecto al Electrodo Normal de Hidrógeno (NHE) a  $25^\circ\text{C}$  son 0.244 V y 0.197 V, respectivamente. El contacto eléctrico entre este compartimento y el compartimento central, donde se ubica el electrodo de trabajo, se realiza a través del denominado capilar de Lugin, de geometría aproximadamente cónica y que dispone de una placa de vidrio fritado. El objetivo es evitar el paso de los iones cloruros desde el electrodo de referencia hasta la disolución de estudio.

En las experiencias realizadas en medio básico se empleó una celda convencional de catálisis de la casa Metrohm, con un solo compartimento. El electrodo de referencia se coloca lo más próximo posible al electrodo de trabajo con el fin de minimizar los efectos de caída óhmica, mientras que, por el contrario, el contra-electrodo se debe situar lo más alejado posible del electrodo de trabajo, y siempre en el lado al que da su cara inactiva, con el fin de evitar los efectos contaminantes de los productos de esta semi-reacción.

### 2.2.2 Preparación de los electrodos de trabajo

#### *Electrodos de níquel policristalino.*

El níquel empleado para la fabricación de los electrodos de níquel policristalino fue adquirido a la casa Johnson Matthey, y su pureza es del 99.5 %. En uno de los extremos de

## 2. EXPERIMENTAL

la lámina de níquel se arrolla un alambre de cobre y se suelda con estaño con el fin de obtener un buen contacto. El alambre de cobre se introduce en una varilla hueca de vidrio hasta que sobresale por el extremo contrario, y realizar así los contactos con el instrumental electrónico. En el otro extremo sobresalen la lámina de níquel y la soldadura, que debe ser aislada de la disolución. Esto se lleva a cabo mediante un sellado con resina epoxi y banda de teflón, dejando sólo una cara de la lámina de níquel expuesta a la disolución.

### *Electrodos composite Ni/resina epoxídica.*

El composite de Ni-resina epoxídica consiste en polvos de níquel, con un tamaño de partícula menor que 10  $\mu\text{m}$ , dispersos en una matriz polimérica. La matriz aislante está hecha con resina epoxídica y dietilen tetramina, en una proporción de 100:16 en peso, respectivamente, a la que se añaden los polvos de níquel y la mínima cantidad de xileno necesaria para obtener una pasta. Esta mezcla se deja secar temperatura ambiente en una campana de extracción para eliminar el disolvente. Después se procede al curado, introduciendo la muestra en una estufa a 333 K durante dos horas, y después 20 minutos a 363 K. La placa de composite obtenida, de aproximadamente 10 cm x 10 cm x 0.5 cm, se corta longitudinalmente y las barritas resultantes se encapsulan en cilindros con resina epoxi. Estos cilindros son cortados transversalmente con la ayuda de una sierra de disco, obteniéndose unos discos de 2 mm de espesor. De este modo, la superficie expuesta del material composite es de 0.5 cm x 1cm, habiendo un posible gradiente de concentraciones de níquel debido a la acción de la gravedad, pero que de este modo se reproduce en todas los discos por igual.

El contacto eléctrico se realiza con plata coloidal sobre una superficie de níquel, que a su vez está soldada a un alambre de cobre. El contacto eléctrico directo entre el *composite* y el alambre de cobre no es posible debido a la poca adherencia que presenta la soldadura de

## 2. EXPERIMENTAL

estaño sobre superficie del material *composite*. De forma similar a como se procede con los electrodos de níquel policristalino, el alambre de cobre se introduce en una varilla de vidrio hasta que sobresale por el extremo contrario, para realizar los contactos con el material electrónico. En el otro extremo se efectúa un sellado con resina epoxi comercial y cinta de teflón, para aislar eléctricamente la lámina de níquel así como la plata coloidal con la que se realiza el contacto con el *composite*, dejando solamente expuesta la superficie de una de las caras del disco que contiene el material de estudio.

### 2.2.3 Reactivos utilizados

En las experiencias que se llevaron a cabo en medio ácido empleando electrodos de níquel policristalino, secciones 3.1.1 y 3.1.3, todos los reactivos utilizados ( $K_2SO_4$ , KCl y  $H_2SO_4$ ) son de la casa *Mallincrodt* calidad pro-análisis. Mientras que en los estudios en medio ácido con electrodos *composite* Ni-resina epoxídica se utilizaron los siguientes reactivos:  $K_2SO_4$  (*Panreac* pro-análisis), KCl (*Fluka*, puriss. p.a) y  $H_2SO_4$  (analaR).

El clorhidrato de fenformina fue sintetizado en el laboratorio, dejando una mezcla de 1-cianoguanidina y feniletilamina (*Merck* para síntesis) en un baño termostático durante una hora a 150°C. El producto formado fue re-cristalizado en alcohol isopropílico y caracterizado por medio de espectros de RMN, IR y UV.

En la elaboración del material *composite* se emplearon polvos de níquel (*Merck*), resina epoxi 7025 (*SIER S.A*), dietilen tetramina (*SIER S.A*) y xileno (*Merck* para análisis). Los contactos con los electrodos *composite* se realizaron con plata coloidal A-1208 (*BIO-RAD*), y el sellado de estos contactos, así como los efectuados en los electrodos de níquel policristalino se hizo con resina epoxi *Araldit*.

El KOH y el  $Ca(OH)_2$  empleados en las disoluciones básicas y el  $NiNO_3$  utilizado en la preparación de los depósitos de  $Ni(OH)_2$  son *Merck* para análisis.

## 2. EXPERIMENTAL

### 2.2.4 Instrumental Electrónico

Un potencióstato/galvanostato EG&G PAR (Princeton Applied Research) modelo 362 acoplado a un osciloscopio digital Nicolet 4094 C se utilizó para la aplicación de los barridos de potencial en los voltamperogramas descritos en los apartados 3.1.1 y 3.1.3, así como para la generación de las capas pasivas de hidróxido de níquel estudiadas en la sección 3.2. Las curvas de polarización en el estado estacionario que aparecen en el apartado 3.1.1 se realizaron con este mismo potencióstato conectado a un multímetro Keithley modelo 175, con gran sensibilidad de corriente.

Los estudios potenciodinámicos y las curvas de polarización del apartado 3.1.2 se llevaron a cabo con un potencióstato/galvanostato EG&G PAR modelo 273 A. Las medidas de impedancia que aparecen en este apartado se hicieron con este mismo potencióstato, conectado a un analizador de frecuencias también PAR, modelo 5210.

Por otra parte, las medidas de impedancia que se analizan en los apartados 3.1.1, 3.1.3 y en toda la sección 3.2, se hicieron con un potencióstato de la casa Zahner Elektrik IM6, que también tiene prestaciones como analizador de frecuencias.

La temperatura de trabajo se mantuvo constante con la ayuda de un termostato Hetofrig 03T623, y el pH de las disoluciones se midió con un multímetro Crison pH/mV meter digit 501. Por último, las imágenes SEM fueron tomadas con un microscopio electrónico JEOL 25 S.

### 2.2.5 Metodica de trabajo

Todo el instrumental de vidrio, incluida la celda, se lavan con agua bi-destilada, la misma que se emplea en la preparación de las disoluciones de trabajo, y se introduce en la estufa para proceder a su secado. Una vez preparada la disolución de trabajo, se vuelve a

## 2. EXPERIMENTAL



enjuagar con ella la celda electroquímica. En el caso de la celda de corrosión, para efectuar la limpieza del capilar de Lugin, se llena dicho compartimento con la disolución problema y se la pasar por dicho capilar utilizando la presión de una bomba de nitrógeno o de argón. Estos gases se utilizan para eliminar el oxígeno y generar una atmósfera inerte. A tal efecto se hace pasar una corriente de alguno de estos gases durante unos minutos previamente al inicio de las experiencias, y luego se continua burbujando de forma muy suave durante el transcurso de las mismas. La temperatura de la celda se mantuvo constante termostatazando en un baño a 25°C.

Las curvas de polarización en el estado estacionario, así como las medidas de impedancia del apartado 3.1.1 se obtuvieron polarizando el electrodo de níquel en etapas de potencial de 50 mV, dejando en cada caso que la intensidad alcance el estado estacionario. Las impedancias se realizaron en el rango de frecuencias de 65 KHz a 3 mHz, siendo la amplitud de la perturbación sinusoidal de 5 mV.

En el estudio de la disolución de los composites de Ni-resina epoxi en medio ácido, las curvas de polarización se realizaron en el intervalo de potenciales de -0.5 V a 0.5 V vs. Ag/AgCl/ KCl sat., registrándose la corriente cada 10 mV y estabilizando 5 minutos a cada potencial. Las impedancias se llevaron a cabo dejando el electrodo composite 20 minutos en la disolución, previamente a la medida de las mismas, y dejando estabilizar durante 15 minutos a cada uno de los potenciales a los que se efectuaron dichas medidas. Los voltamperogramas se realizaron en las condiciones descritas en cada uno de los pies de figura.

A continuación se detalla la metódica de trabajo seguida para analizar el efecto de la fenformina en la corrosión del níquel: Las curvas de polarización en el estado estacionario se realizaron en pasos de potencial de 25 ó 50 mV esperando 3 minutos antes de registrar la



## 2. EXPERIMENTAL

medida de intensidad para dejar que ésta alcance un valor constante, exceptuando en la zona de potenciales donde tiene lugar el proceso de disolución, que fue obtenido en pasos de 10 mV y estabilizando durante 5 minutos a cada potencial. En la zona de pasividad e inicio del picado la toma de intensidades se realiza cada 50 mV.

Los barridos de Tafel se efectuaron después de dejar el electrodo inmerso en la disolución durante una hora. El barrido de potenciales se llevó a cabo variando el potencial desde -0.75 V hasta 0.05 V vs. Ag/AgCl/KCl sat. a la velocidad de  $0.2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , manteniendo el potencial inicial durante 3 minutos.

Por otra parte, los voltamperogramas se llevaron a cabo con nuevos electrodos de níquel, variando el potencial entre los límites de -0.95 V a -0.6 V vs. Ag/AgCl/KCl sat. en el caso de las experiencias realizadas a pH=3.05 a las diferentes concentraciones de fenformina, y desde -0.95 V hasta 0.6 V vs. Hg/Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/KCl sat. en la serie de experiencia en que no se rectifica el pH de la disolución después de la adición de fenformina. Los voltamperogramas que se grabaron se corresponden con el perfil potenciodinámico estable a cada una de las velocidades ensayadas. En la primera de estas series, el efecto de la fenformina en el fenómeno del picado se estudió variando el potencial a la velocidad de  $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , y llegando hasta un potencial anódico de 0.8 V para permitir la activación de este proceso. La superficie de estos electrodos corroídos se limpiaron ultrasónicamente en un baño de acetona y se observaron al microscopio electrónico.

Las medidas de impedancia se efectuaron en el rango de frecuencias de 65 KHz a 20 mHz en la rama de sobre-potenciales catódicos (desde  $\eta = -0.7 \text{ V}$  hasta  $\eta = 0 \text{ V}$ ), y hasta 5 mHz a sobre-potenciales anódicos (desde  $\eta = 0 \text{ V}$  hasta  $\eta = 0.05 \text{ V}$ ), aplicando una perturbación sinusoidal de 5 mV. El sobre-potencial fue definido como  $\eta = E - E_{\text{corr}}$ , donde E es el potencial aplicado medido frente al electrodo de referencia (Ag/AgCl/KCl sat.) y  $E_{\text{corr}}$

## 2. EXPERIMENTAL

es el potencial del circuito abierto después de tener el electrodo de trabajo una hora en la disolución.

Las películas de hidróxido de níquel que se estudian en la sección 3.2 han sido generadas siguiendo tres siguientes procedimientos:

### *Método 1: Método voltamperométrico.*

El hidróxido es generado mediante la aplicación de barridos de potencial sucesivos durante un periodo de tiempo de 5 horas a la velocidad de 50 mV/s entre los límites de potencial de -0.1 V a 0.55 V en disoluciones 1 M y 3M de KOH, y entre -0.1 y 0.75 V cuando el pH de la disolución es 12.6. Una vez finalizado el periodo de ciclado, el electrodo se deja en la misma disolución durante toda la noche al potencial de circuito abierto.

### *Método 2: Método Potenciostático/Voltamperométrico.*

En primer lugar se procede a la aplicación de varios barridos voltamperométricos por un periodo de 15 minutos, entre los mismos límites de potencial que para el *método 1*, y a la misma velocidad de barrido. A continuación aplicamos al electrodo un potencial constante de 0.3 V (próximo al potencial de equilibrio) durante una hora. Por último, se vuelve a ciclar el electrodo durante unos 15 nuevos minutos, manteniendo los mismos parámetros experimentales y electroquímicos. Una vez hecho esto, se deja el electrodo en la disolución durante toda la noche, al potencial de circuito abierto.

### *Método 3: Método de electrodeposición.*

El hidróxido de níquel es electrodepositado sobre el electrodo de trabajo mediante la aplicación de una densidad de corriente de  $-2.5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  durante 3 minutos, en un medio 0.1 M  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ . La reducción del nitrato sobre la superficie del electrodo de trabajo produce la basificación de la interfase, y la precipitación del hidróxido de níquel sobre la superficie de dicho electrodo, según el esquema de reacciones:

## 2. EXPERIMENTAL



Una vez formado el electrodepósito, el electrodo se saca de la disolución de nitrato y se lava cuidadosamente en un medio 1 M KOH. A continuación, el electrodo es introducido en una disolución, también 1 M KOH, en la celda de trabajo, donde se procede a su estabilización mediante la aplicación de barridos voltamperométricos sucesivos, durante el periodo de tiempo de 15 minutos en el rango de potenciales de -50 mV a 650 mV y a la velocidad de 50 mV/s.

La aplicación de este método con electrodos de níquel policristalino conduce a la formación de depósitos de baja adherencia. Un método alternativo, consistente en un pre-tratamiento de la superficie, fue empleado para resolver este problema. Este pre-tratamiento consistió en un mordentado de la superficie del níquel policristalino. El mordentado de la superficie fue llevado a cabo mediante la aplicación de 10 ciclos voltámétricos entre los límites de potencial de -0.85 V a 0.1 V a la velocidad de barrido de  $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  en un medio 1 M  $\text{NaNO}_3 + 1\cdot 10^{-2}$  M  $\text{HNO}_3$ . También, para disminuir la tensión superficial durante la electrodeposición, el nitrato de níquel se disolvió en una disolución hidroalcohólica al 50 %.

El método voltamperométrico es el que procura la mejor reproducibilidad de los resultados, y por este motivo fue el elegido para estudiar el efecto del pH en la formación de las películas de hidróxido, y también a efectos comparativos entre el empleo de diferentes substratos sobre los que se generan estos hidróxidos.

El efecto del pH fue estudiado en medio KOH a las concentraciones de 3 M ( $\text{pH}\approx 14.5$ ), 1 M ( $\text{pH}\approx 14$ ) y a  $\text{pH}=12.6$ . Este último valor de pH fue escogido por ser también el pH de una disolución saturada de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  a  $25^\circ\text{C}$ . De este modo, se estudió el efecto de la

## 2. EXPERIMENTAL

sustitución del potasio por el ión calcio manteniendo el pH de la disolución. Las disoluciones saturadas de hidróxido cálcico son frecuentemente empleadas en estudios de corrosión como una simulación simplificada del hormigón. El radio de estos dos cationes hidratados es de 3.8 Å para el  $K^+$  y de 9.6 Å en el caso del  $Ca^{+2}$ , siendo de entre 5-6 y 19-22, respectivamente, el número de moléculas de agua que forman la esfera de hidratación.

A pH=12.6, el potencial rédox del par  $Ni(OH)_2 / NiOOH$  sufre un fuerte desplazamiento hacia potenciales más positivos. Para tener en cuenta este efecto, y siempre procurando una completa oxidación del hidróxido durante el barrido positivo de potenciales, el límite anódico se llevó a 0.75 V en vez del límite de 0.55 V empleado en las dos disoluciones de mayor concentración de KOH.

También mediante la aplicación del método voltamperométrico, el hidróxido de níquel fue generado, no sólo sobre electrodos de níquel policristalino y de *composite B*, sino también sobre un electrodo de *composite A*, de menor porcentaje en polvos de níquel.

Las medidas de impedancia fueron efectuadas sobre los electrodos generados de acuerdo con los procedimientos arriba descritos. En el caso de los hidróxidos generados siguiendo los *métodos 1 y 2*, antes de comenzar la serie de impedancias, se volvieron a aplicar 30 nuevos ciclos voltamperométricos, grabando el último de ellos para tener caracterizado el hidróxido voltamperométricamente. En esta ocasión, el potencial anódico es de 0.55 V, para tener en cuenta un ligero desplazamiento del pico de oxidación hacia potenciales más positivos.

La medida de impedancias se realiza secuencialmente con el mismo electrodo, en pasos de 50 ó 75 mV. El rango de frecuencias fue de 100 KHz a 50 mHz, aplicando una perturbación sinusoidal de 5 mV r.m.s. El tiempo de estabilización a cada potencial fue de 5 minutos, sumando un tiempo total de aproximadamente 15 minutos entre la estabilización y



## 2. EXPERIMENTAL

el tiempo de medida de las impedancias a cada potencial. Entre cada una de estas medidas, la capa de hidróxido se recuperó mediante 15 barridos de potencial entre los límites de 0 a 0.55 V a  $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , caracterizando el film después de cada impedancia mediante la grabación del último de cada uno de estos 15 ciclos.

Una vez finalizada la serie de impedancias, se estudió la evolución de oxígeno sobre estos hidróxidos. Para esto, el electrodo fue sometido a un barrido voltamétrico en condiciones quasi-estacionarias, a la velocidad de  $0.2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , en el rango de potenciales donde transcurre la evolución de oxígeno.

Una medida de la “porosidad” de los hidróxidos generados sobre la superficie de los electrodos *composite* fue obtenida estudiando la variación de carga con la velocidad de barrido. La evaluación de la carga catódica fue analizada, en detrimento de la carga anódica, ya que esta última está usualmente afectada por la formación de oxígeno, que contribuye por tanto, a la carga anódica total. Desde este punto de vista, la formación de oxígeno es una reacción parásita de la reacción principal de oxidación del hidróxido a oxi-hidróxido.

La porosidad se determina como el cociente entre la carga interna y la carga total, según la ecuación:

$$P = \frac{Q_{\text{int}}}{Q_{\text{tot}}} = \frac{Q_{\text{tot}} - Q_{\text{ext}}}{Q_{\text{tot}}} \quad (52)$$

La carga externa puede determinarse de la intersección con el eje de las Y ( $Q_{\text{tot}}$ ) de la extrapolación de la línea recta resultante de representar la carga catódica ( $Q_{\text{cat}}$ ) frente a  $\sqrt{v}$ .

El mismo procedimiento se repite para la determinación de la carga total, esta vez representando  $1/Q_{\text{tot}}$  vs.  $\sqrt{v}$ .

### **3. Resultados y Discusiones**



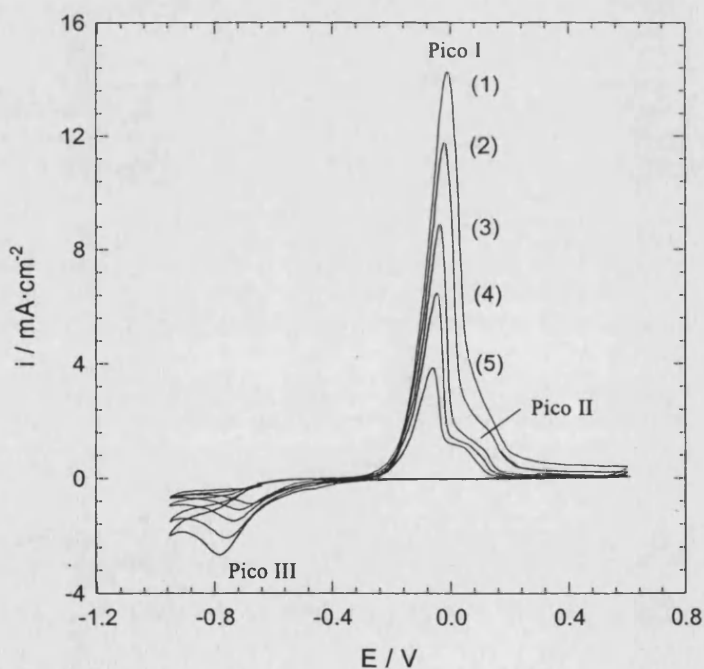
### *3.1 Electrodisolución del níquel y de los Composite Ni/ Resina epoxídica en medio ácido.*





## 3.1.1 Efecto del Cloruro en la Electrodisolución del Níquel.

El comportamiento electroquímico del níquel en medio ácido ha sido objeto de numerosos estudios, la mayor parte de éstos, aplicando técnicas potencioestáticas y de barrido de potencial (potenciodinámicas) [38-44]. En este trabajo se intenta desentrañar el papel que desempeña el ión cloruro en el proceso de electrodisolución del níquel en medio ácido, con la información de carácter mecanístico que se puede extraer de las medidas de impedancia. En primer lugar se exponen algunos de los resultados previos al análisis de impedancias, realizados con el objetivo de establecer las diferentes zonas de potencial donde transcurren los procesos electroquímicos de interés.



**Fig. 1** Voltamperogramas obtenidos en  $0.245 \text{ M K}_2\text{SO}_4 + x \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0.1 \text{ M KCl}$  ( $\text{pH}=3.05$ ) empleando un electrodo de níquel policristalino, ciclando entre los límites de potencial de  $-0.95 \text{ V}$  a  $0.6 \text{ V}$  a las velocidades de (1)  $0.1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$  (2)  $0.05 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$  (3)  $0.02 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$  (4)  $0.01 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$  (5)  $5\cdot 10^{-3} \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ . E/V vs. Ag/AgCl/KCl sat. T=298 K.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

En la figura 1 se muestran los voltamperogramas obtenidos con un electrodo de níquel policristalino a diferentes velocidades de barrido en presencia de cloruros, en las condiciones descritas en el encabezamiento de la tabla 1. En la excursión positiva de potenciales se observa claramente un primer pico anódico (pico I), y a velocidades de barrido bajas también se resuelve un pequeño hombro a potenciales ligeramente más positivos, que se corresponde con el pico II. La interpretación de estos picos voltamperométricos se puede realizar a través del mecanismo de reacción descrito en la *Introducción*. El pico III está relacionado con la reducción de la capa pasiva, solapándose con el proceso de evolución de hidrógeno a los potenciales más negativos [38-39].

**Tabla 1.** Datos extraídos de los voltamperogramas efectuados en medio 0.245 M  $K_2SO_4 + x H_2SO_4$  (pH= 3.05) + 0.1 M KCl con un electrodo de níquel policristalino entre los límites de potencial de -0.95 V a 0.6 V a diferentes velocidades de barrido. E/V vs. Ag/AgCl/ KCl saturado. T=298 K.

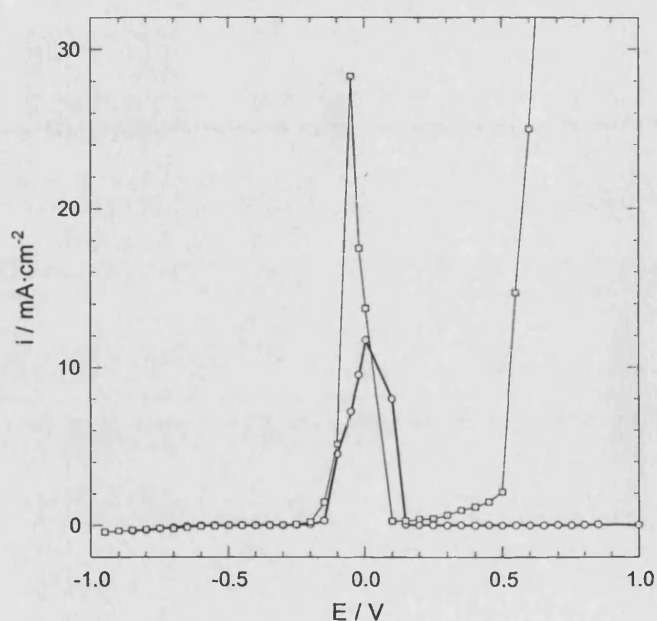
$v / mV \cdot s^{-1}$	$E_{PaI} / mV$	$I_{paI} / mA \cdot cm^{-2}$	$E_{Pcat} / mV$	$I_{Pcat} / mA \cdot cm^{-2}$
100	-11	14.3	-783	-2.7
50	-23	11.8	-756	-2.1
20	-35	8.9	-744	-1.5
10	-45	6.5	-715	-1.1
5	-64	3.9	-682	-0.9

Las curvas de polarización en el estado estacionario (Fig.2) suponen una mejor aproximación a la situación que se tiene durante la serie de medida de impedancias, al tratarse también de una experiencia de carácter potencioestático. De acuerdo con lo dicho, la reacción anódica del níquel tiene que ser analizada en términos de, al menos, tres contribuciones: electrodisolución, formación de un film en la superficie y disolución química de dicho film, al estar trabajando en un medio ácido.

La acción del cloruro provoca un desplazamiento del pico de disolución hacia valores más catódicos, favoreciendo el fenómeno de la corrosión. Paralelamente, también se

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

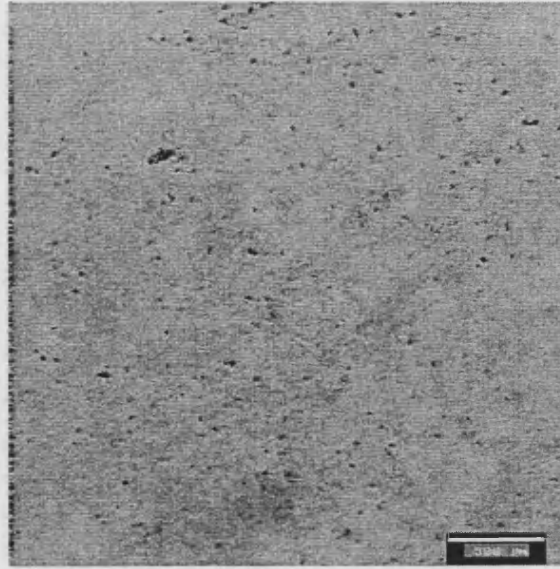
observa un aumento del máximo de densidad de corriente. Después del máximo, el siguiente tramo consiste en la denominada zona de pasivación, donde la intensidad se mantiene constante a valores bajos. En el caso de la disolución clorurada, se produce un nuevo salto hacia valores muy altos, y que se ha identificado con un proceso de corrosión localizada por picado, lo que queda corroborado con las imágenes al microscopio electrónico (Fig.3 y 4).



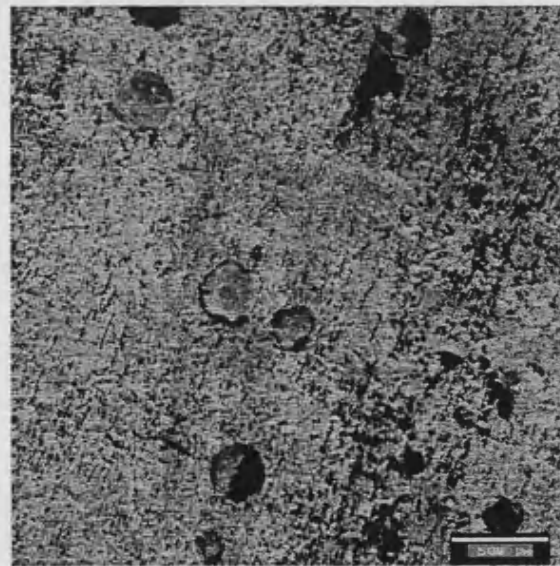
**Fig. 2** Curvas de polarización del níquel en el estado estacionario. (O) 0.245 M  $K_2SO_4 + 5 \cdot 10^{-3}$  M  $H_2SO_4$ . (□) 0.245 M  $K_2SO_4 + 5 \cdot 10^{-3}$  M  $H_2SO_4 + 0.1$  M KCl. pH=2.75. E/V vs. Hg/Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/KCl sat. T=298 K.

Experimentalmente se observa un aumento de la cantidad de carga asociada al proceso de corrosión en la disolución clorurada. Estos efectos están explicados en términos de la capacidad del cloruro de interferir en la formación y reparación de la capa pasiva, y por lo tanto, de incrementar el rango de potenciales donde se produce la disolución activa del níquel [39,40]. El mecanismo de inicio y propagación del picado también aparece referenciado en la bibliografía [41].

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIONES



**Fig.3** Electrodo de níquel atacado en medio 0.245 M  $K_2SO_4 + 5 \cdot 10^{-3}$  M  $H_2SO_4$  (pH=2.75). 40 aumentos



**Fig.4** Electrodo de níquel atacado en medio 0.245 M  $K_2SO_4 + 5 \cdot 10^{-3}$  M  $H_2SO_4 + 0.1$  M  $KCl$  (pH=2.75). 40 aumentos.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

Las medidas de impedancia se llevaron a cabo en el rango de potenciales donde se producen los siguientes procesos: descarga de hidrógeno, electrodisolución del metal y zona de pasivado.

En la tabla 2 están tabulados los resultados del ajuste de los datos experimentales obtenidos en la disolución sin cloruros. En el intervalo de potenciales que va desde  $E = -0.70$  V a  $E = -0.20$  V la respuesta de impedancias puede modelizarse en función de una resistencia no compensada ( $R_u$ ) en serie con la combinación en paralelo de la capacidad de doble capa ( $C_{dl}$ ) y la resistencia de transferencia de carga ( $R_{ct}$ ). En cambio, a los potenciales donde la reacción predominante es la disolución del níquel es necesaria la introducción de nuevos elementos debido a la aparición de una segunda constante de tiempo.

El circuito equivalente empleado para simular la impedancia obtenida a los potenciales donde la corrosión del metal es el proceso dominante, así como la función de transferencia asociada al mismo (una vez descontada la caída óhmica no compensada), son los siguientes:

$$[Z(j\omega)]^{-1} = [C_{dl}(j\omega)^\alpha] + \left[ R_{ct} + \frac{R_{ads}}{j\omega R_{ads} C_{ads} + 1} \right]^{-1} \quad (53)$$

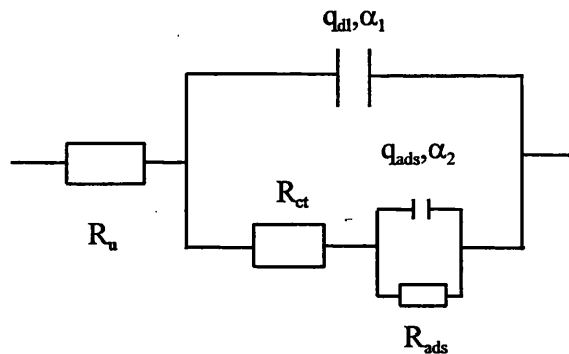


Fig. 5. Circuito equivalente empleado en la disolución del níquel en Medio  $0.245 \text{ M K}_2\text{SO}_4 + 5 \cdot 10^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ .  $T = 298 \text{ K}$ .

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

donde  $q_{dl}$  y  $\alpha_1$  están relacionados con la capacidad de doble capa a través de la expresión:

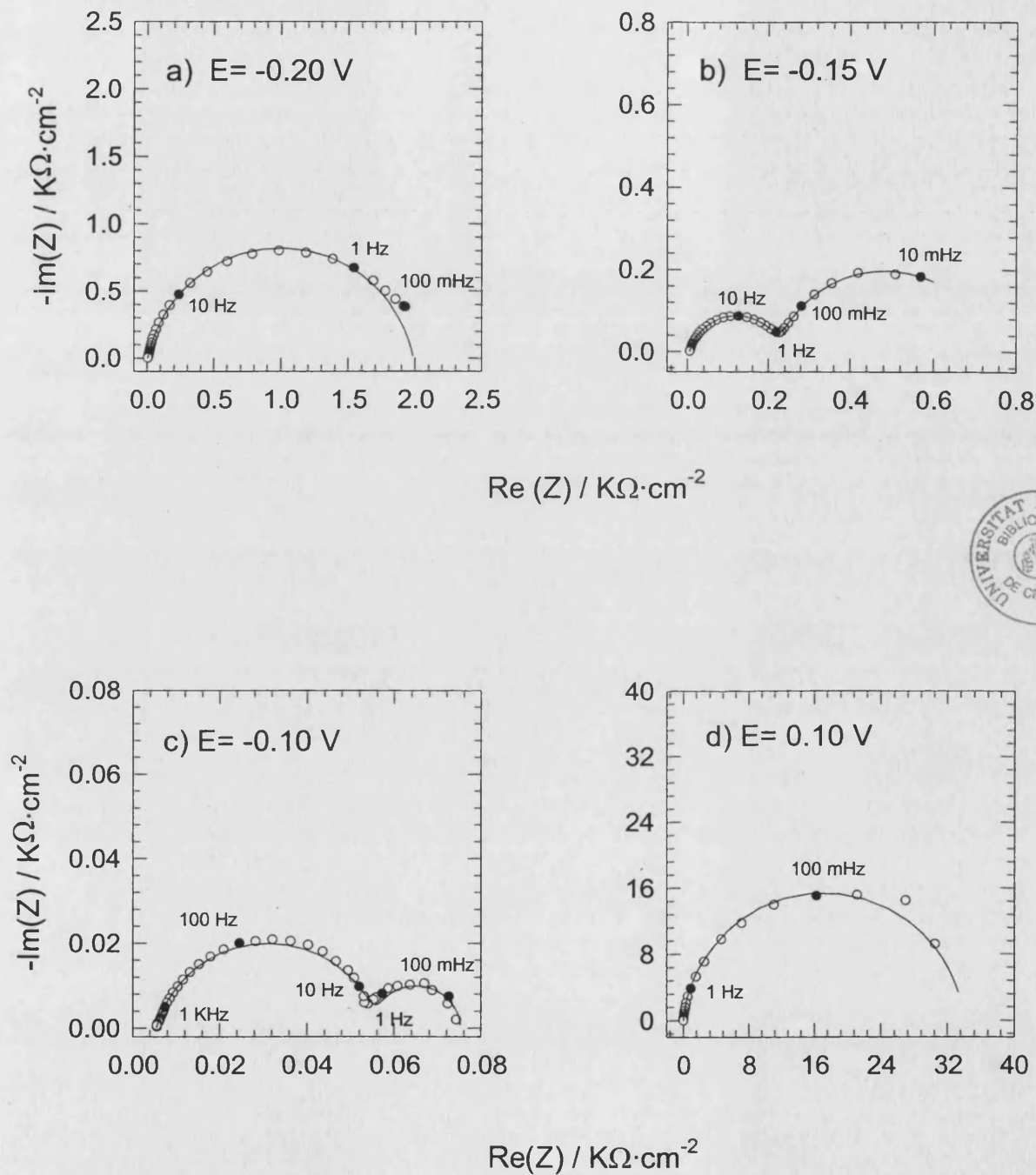
$$q_{dl} = [C_{dl}(j\omega)^{\alpha_1}]^{-1} \quad (54)$$

El parámetro  $\alpha_1$  está relacionado con la distribución de constantes de tiempo producida por la presencia de inhomogeneidades en la interfase.  $R_{ct}$  es la resistencia de transferencia de carga.  $R_{ads}$  y  $C_{ads}$  están relacionados con la aparición del segundo lazo capacitivo a bajas frecuencias. Esta segunda constante de tiempo tiene su origen en la relajación de, al menos, un intermedio de reacción.

**Tabla 2.** Parámetros de ajuste de los datos de impedancia obtenidos en medio 0.245 M  $K_2SO_4$  +  $5 \cdot 10^{-3}$  M  $H_2SO_4$  Medidas referidas a  $1 \text{ cm}^2$ . E/V vs Hg/Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/KCl sat. T=298 K.

E / V	$R_u / \Omega$	$R_{ct} / \Omega$	$q_{dl} / \Omega^{-1} s^\alpha$	$\alpha_1$	$R_{ads} / \Omega$	$q_{ads} / \Omega^{-1} s^\alpha$	$\alpha_2$
-0.65	7.1	885	$2.02 \cdot 10^{-3}$	0.93	-	-	-
-0.60	7.1	$2.23 \cdot 10^3$	$1.93 \cdot 10^{-3}$	0.94	-	-	-
-0.55	6.9	$5.28 \cdot 10^3$	$1.89 \cdot 10^{-3}$	0.93	-	-	-
-0.50	6.8	$1.25 \cdot 10^4$	$1.94 \cdot 10^{-3}$	0.93	-	-	-
-0.45	5.2	$2.36 \cdot 10^4$	$1.91 \cdot 10^{-3}$	0.93	-	-	-
-0.40	5.8	$3.95 \cdot 10^4$	$1.85 \cdot 10^{-3}$	0.93	-	-	-
-0.35	6.2	$5.90 \cdot 10^4$	$1.75 \cdot 10^{-3}$	0.92	-	-	-
-0.30	6.3	$2.33 \cdot 10^4$	$1.64 \cdot 10^{-3}$	0.93	-	-	-
-0.25	6.2	$1.19 \cdot 10^4$	$1.85 \cdot 10^{-3}$	0.93	-	-	-
-0.20	6.2	$1.98 \cdot 10^3$	$4.30 \cdot 10^{-3}$	0.88	-	-	-
-0.15	5.8	226	$1.28 \cdot 10^{-4}$	0.83	430	$1.02 \cdot 10^{-2}$	0.86
-0.10	5.5	51	$1.24 \cdot 10^{-4}$	0.84	19	$2.70 \cdot 10^{-2}$	0.99
-0.05	5.3	37	$9.03 \cdot 10^{-3}$	0.86	72	$7.74 \cdot 10^{-3}$	0.77
0	5.2	209	$6.40 \cdot 10^{-3}$	0.88	$-1.63 \cdot 10^3$	$2.27 \cdot 10^{-3}$	0.65
0.10	5.2	$3.40 \cdot 10^3$	$4.03 \cdot 10^{-3}$	0.94	-	-	-
0.20	5.2	$2.81 \cdot 10^4$	$3.49 \cdot 10^{-3}$	0.95	-	-	-
0.30	5.2	$9.38 \cdot 10^4$	$3.26 \cdot 10^{-3}$	0.96	-	-	-
0.40	5.1	$1.03 \cdot 10^5$	$3.19 \cdot 10^{-3}$	0.96	-	-	-

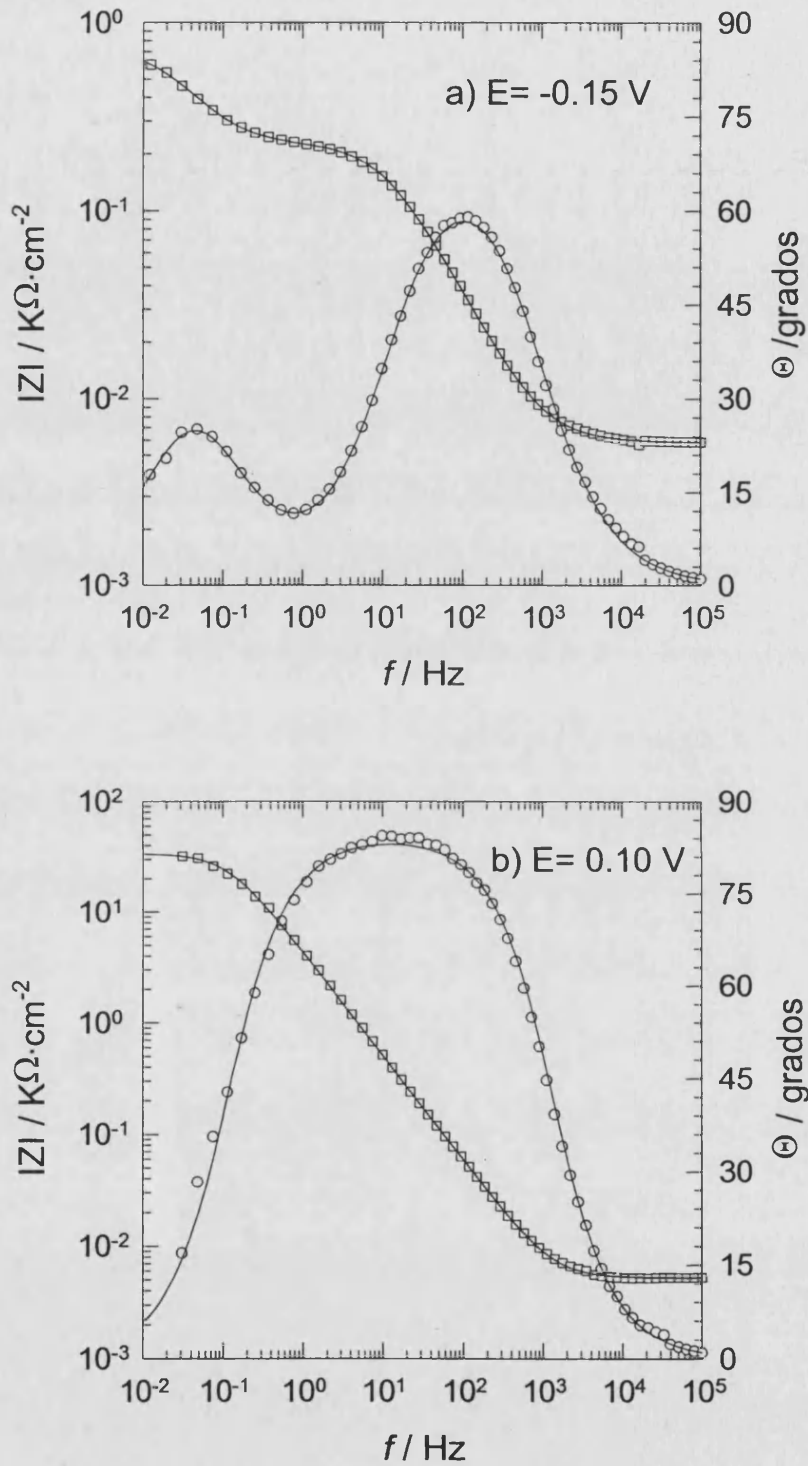
### 3. RESULTADOS Y DISCUSIONES



**Fig.6** Diagramas de Nyquist de níquel policristalino en medio  $0.245 \text{ M K}_2\text{SO}_4 + 5 \cdot 10^{-3} \text{ M H}_2\text{SO}_4$ .  $E/\text{V}$  vs  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl sat}$ .  $T=298 \text{ K}$ . (O) son los puntos experimentales, y en línea continua (—) se representa la curva de simulación que se obtiene a partir del *circuito equivalente*.



### 3. RESULTADOS Y DISCUSIONES



**Fig.7** Diagramas de Bode de níquel policristalino en medio  $0.245 \text{ M K}_2\text{SO}_4 + 5 \cdot 10^{-3} \text{ M H}_2\text{SO}_4$ .  $E/\text{V}$  vs  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl sat}$ .  $T=298 \text{ K}$ . ( $\square$ ) y ( $\circ$ ) son los puntos experimentales del módulo y la fase de la impedancia, respectivamente. Las líneas continuas se corresponden con las curvas de simulación obtenidas a partir del *circuito equivalente*.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

La variación de la resistencia de transferencia de carga se puede explicar de acuerdo con la siguiente secuencia: A los potenciales más negativos se produce la descarga de hidrógeno, y a medida que aumenta el potencial este proceso queda inhibido, lo que se manifiesta con un aumento en el valor de la resistencia de transferencia de carga,  $R_{ct}$ . A potenciales más positivos  $R_{ct}$  disminuye al activarse el proceso de oxidación del níquel, aumentando bruscamente al alcanzarse la pasividad.

Al potencial en que se produce la transición entre los estados activo y pasivo del níquel  $R_{ads}$  se hace negativa. Esto es consistente con el valor negativo de la pendiente en las curvas de polarización en esa zona de potenciales. El origen de esta resistencia negativa fue explicado teóricamente en base a un mayor cubrimiento de la superficie, por un intermedio adsorbido, a medida que se incrementa el potencial[115].

El valor de la capacidad de doble capa se ha evaluado aplicando la ecuación 54, a los potenciales donde la reacción de oxidación es despreciable,  $E < -0.2$  V, y todavía no han hecho su aparición los productos de esta reacción. Este valor está próximo a los  $20 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ , con una ligera tendencia a disminuir al hacerse el potencial más positivo.

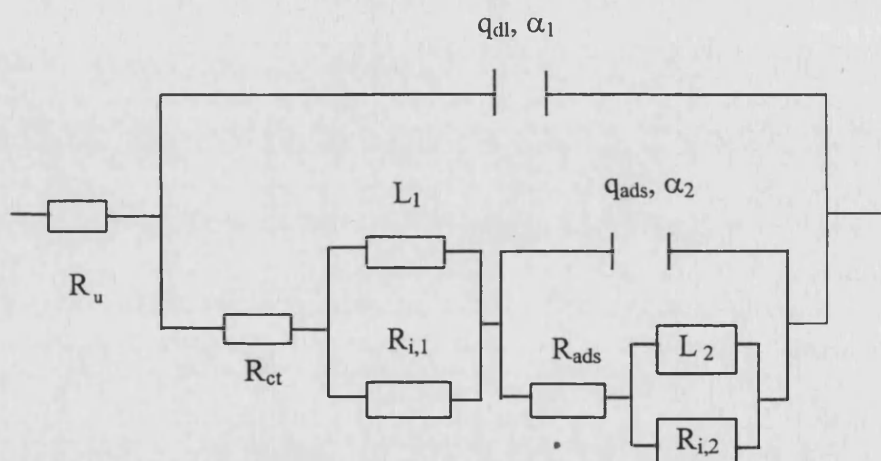
El intermedio de reacción se trata necesariamente de una especie hidroxilada adsorbida en la superficie del electrodo, como el  $\text{Ni}(\text{OH})_{ad}$  o el  $\text{Ni}(\text{OH})_{ad}^+$ . A potenciales más positivos el/los intermedios de reacción conducen a la formación de la capa pasiva, como se deduce del valor negativo de  $R_{ads}$  al potencial  $E = 0$  V (Tabla 2). En la práctica, tal y como se muestra en la tabla 2, la pseudo-capacitancia asociada a la adsorción de intermedios de reacción está modelizada por un CPE ( $q_{ads}$ ,  $\alpha_2$ ), y no por una capacidad pura,  $C_{ads}$ ).

La adición de cloruros al medio de reacción modifica considerablemente el panorama de la interfase, incluso a potenciales donde todavía no se está produciendo el

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

fenómeno de disolución electroquímica del electrodo. Esto se pone de manifiesto con un mayor valor de la capacidad de doble capa. A su vez, la dependencia de ésta con el potencial es más acusada que en la disolución sin cloruros, pasando de un valor cercano a los  $45 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$  a  $E = -0.7 \text{ V}$  a otro próximo a los  $20 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$  al potencial  $E = 0.2 \text{ V}$  (tabla 3).

En el rango de potenciales de  $-0.15 \text{ V} < E < 0.10 \text{ V}$  se produce la disolución activa del níquel en este medio, donde se haya presente el ión cloruro. A continuación aparece representado el circuito equivalente empleado para ajustar los datos experimentales de impedancia obtenidos a estos potenciales en las condiciones que se detallan en el encabezamiento de la tabla 3.



**Fig. 8.** Circuito equivalente empleado en la disolución del níquel en un medio  $0.245 \text{ M K}_2\text{SO}_4 + 5 \cdot 10^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4 + 0.1 \text{ M KCl}$ .  $T = 298 \text{ K}$ .

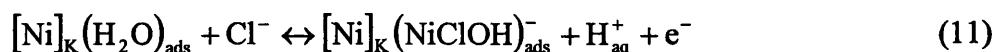
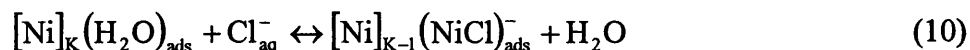
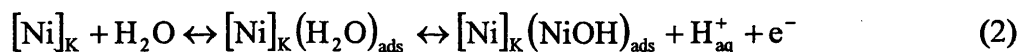
El valor de la resistencia de transferencia de carga,  $R_{ct}$ , en la zona de potenciales donde sólo se produce la descarga de hidrógeno no se ve afectado de forma apreciable por la adición de cloruros. Sin embargo, a los potenciales a los cuáles se produce la electrodisolución del níquel el valor de  $R_{ct}$  es aproximadamente diez veces menor que cuando el proceso transcurre en ausencia de cloruros.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

Las medidas de impedancia electroquímica obtenidas a los potenciales de máxima corriente de corrosión revelan la existencia de cuatro constantes de tiempo, como queda reflejado en el circuito equivalente de la figura 8. Los parámetros  $R_u$ ,  $R_{ct}$ ,  $q_{dl}$  y  $\alpha_1$  tienen el mismo significado que en el circuito equivalente de la figura 5. El lazo capacitivo a altas frecuencias está asociado a la formación de la doble capa. La existencia de tres constantes de tiempo adicionales a la de formación de la doble capa indica la existencia de, al menos tres intermedios, asociados a tres posibles caminos de reacción.

El lazo capacitivo a bajas frecuencias está caracterizado por los parámetros  $R_{ads}$ ,  $q_{ads}$  y  $\alpha_2$  que aparecen en la tabla 3b. Esta contribución de carácter capacitivo se puede asociar a la formación de intermedios hidroxilados, capaces de conducir a la pasivación del electrodo, tal y como se observa en la figura 9c. Por otra parte, el pequeño lazo inductivo que aparece a frecuencias intermedias es consecuencia de la competencia entre las moléculas de agua y los cloruros por la ocupación de la superficie metálica, y está asociado a la disolución del níquel a través de intermedios clorurados. Este elemento inductivo queda definido a través de los parámetros  $R_{i,1}$  y  $L_1$ .

Aplicando el mecanismo de reacción descrito en la *introducción*, propuesto a partir de datos de voltametría, esta competencia por la ocupación de la superficie se puede identificar con las reacciones siguientes:



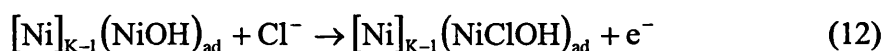
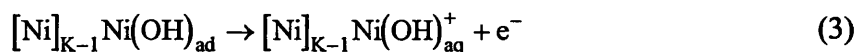
La aparición de este primer inductivo a frecuencias mayores que a las que aparece el lazo capacitivo, relacionado con la presencia de intermedios hidroxilados, indica que la velocidad de la reacción 2 es menor que la de las reacciones 10 y/u 11. Por lo tanto, el

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

primer inductivo se puede asociar a la disolución del níquel a través de los *caminos de reacción I y/o IIa*, descritos en la *introducción*, mientras que el capacitivo a bajas frecuencias podría relacionarse con la disolución del níquel y posterior pasivación del mismo a través del *camino de reacción III*.

A sobrepotenciales anódicos bajos ( $E = -0.10$  V), sólo se detecta una constante de tiempo adicional a la de formación de la doble capa, resolviéndose solamente el primer lazo inductivo, por lo que es de esperar que la disolución se produzca a través de intermedios clorurados, sin que sea posible la pasivación de la superficie.

El aumento del potencial hacia valores más anódicos favorece adsorción de moléculas de agua, aumentando la velocidad de la reacción 2, y la concentración del intermedio  $\text{Ni}(\text{OH})_{\text{ads}}$  en la superficie del níquel metálico. En esta situación la interacción  $\text{Ni}(\text{OH})_{\text{ads}} - \text{Cl}^-$  se vuelve cinéticamente más importante, estableciéndose una competencia entre la reacciones 3 y 12 [39].



De acuerdo con esto, el inductivo que aparece a frecuencias muy bajas a sobrepotenciales anódicos moderados (antes de que se alcance la pasivación de la superficie) se puede relacionar con la disolución del níquel a través del camino de reacción IIb, que se inicia con la reacción 12, y que incluye el intermedio  $(\text{NiClOH})_{\text{ads}}$ .

A la luz del análisis de impedancia aquí realizado, el mecanismo de reacción propuesto en la literatura en ausencia de cloruros y en presencia de los mismos, quedan soportados con estos nuevos datos experimentales obtenidos mediante la técnica de impedancia electroquímica.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

**Tabla 3a.** Parámetros de ajuste de los datos de impedancia obtenidos en medio 0.245 M  $K_2SO_4 + 5 \cdot 10^{-3}$  M  $H_2SO_4 + 0.1$  M KCl. E/V vs Hg/Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/KCl sat. T=298 K

E / V	$R_u / \Omega$	$R_{ct} / \Omega$	$q_{dl} / \Omega^{-1} s^\alpha$	$\alpha_1$
-0.70	3.7	470	$4.39 \cdot 10^{-3}$	0.93
-0.65	3.8	$1.30 \cdot 10^3$	$3.88 \cdot 10^{-3}$	0.93
-0.60	3.7	$2.85 \cdot 10^3$	$3.43 \cdot 10^{-3}$	0.93
-0.55	3.6	$6.70 \cdot 10^3$	$3.25 \cdot 10^{-3}$	0.93
-0.50	3.6	$1.28 \cdot 10^4$	$3.12 \cdot 10^{-3}$	0.92
-0.45	3.5	$1.65 \cdot 10^4$	$3.25 \cdot 10^{-3}$	0.91
-0.40	3.1	$2.32 \cdot 10^4$	$2.75 \cdot 10^{-3}$	0.90
-0.35	3.3	$1.42 \cdot 10^4$	$2.39 \cdot 10^{-3}$	0.91
-0.30	3.3	$1.13 \cdot 10^4$	$2.19 \cdot 10^{-3}$	0.91
-0.25	3.3	$1.33 \cdot 10^4$	$2.095 \cdot 10^{-3}$	0.90
-0.20	3.3	$5.80 \cdot 10^3$	$2.11 \cdot 10^{-3}$	0.90
-0.15	4.7	$1.98 \cdot 10^3$	$2.611 \cdot 10^{-3}$	0.88
-0.15 < E < 0.10 página siguiente				
0.10	3.8	475	$5.53 \cdot 10^{-3}$	0.93
0.15	3.8	$1.66 \cdot 10^3$	$4.43 \cdot 10^{-3}$	0.94



**Tabla 3b.** Parámetros de ajuste de los datos de impedancia obtenidos en medio 0.245 M  $K_2SO_4$  +  $5 \cdot 10^{-3}$  M  $H_2SO_4$  + 0.1 M KCl. E/V vs Hg/Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/KCl sat. T=298 K

E / V	$R_u / \Omega$	$R_{ct} / \Omega$	$q_{dl} / \Omega^{-1} s^\alpha$	$\alpha_1$	$R_{i,1} / \Omega$	$L_1 / H$	$R_{ads} / \Omega$	$q_{ads} / \Omega^{-1} s^\alpha$	$\alpha_2$	$R_{i,2} / \Omega$	$L_2 / H$
-0.10	4.6	18	$1.56 \cdot 10^{-4}$	0.84	5.7	$1.02 \cdot 10^{-1}$	-	-	-	-	-
-0.05	3.6	6.3	$1.64 \cdot 10^{-4}$	0.86	1.6	$1.87 \cdot 10^{-2}$	1.4	$1.21 \cdot 10^{-1}$	0.78	6.8	27
0	3.7	3.7	$1.28 \cdot 10^{-4}$	0.89	0.9	$7.13 \cdot 10^{-3}$	0.2	$8.82 \cdot 10^{-2}$	0.85	9.5	9.1
0.05	3.8	4.3	$7.31 \cdot 10^{-5}$	0.91	0.4	$1.48 \cdot 10^{-3}$	-50	$2.28 \cdot 10^{-2}$	-	-	-

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

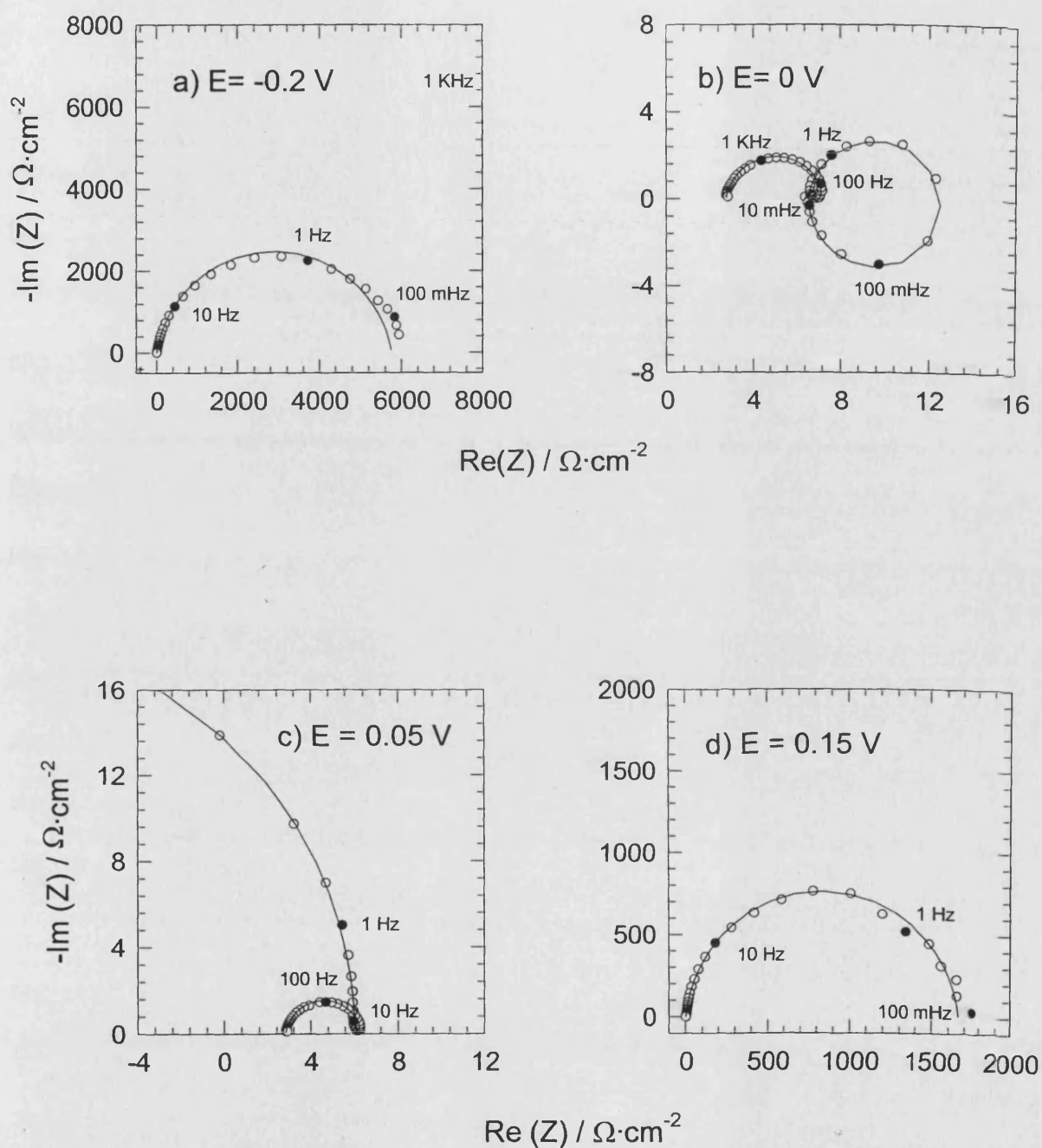
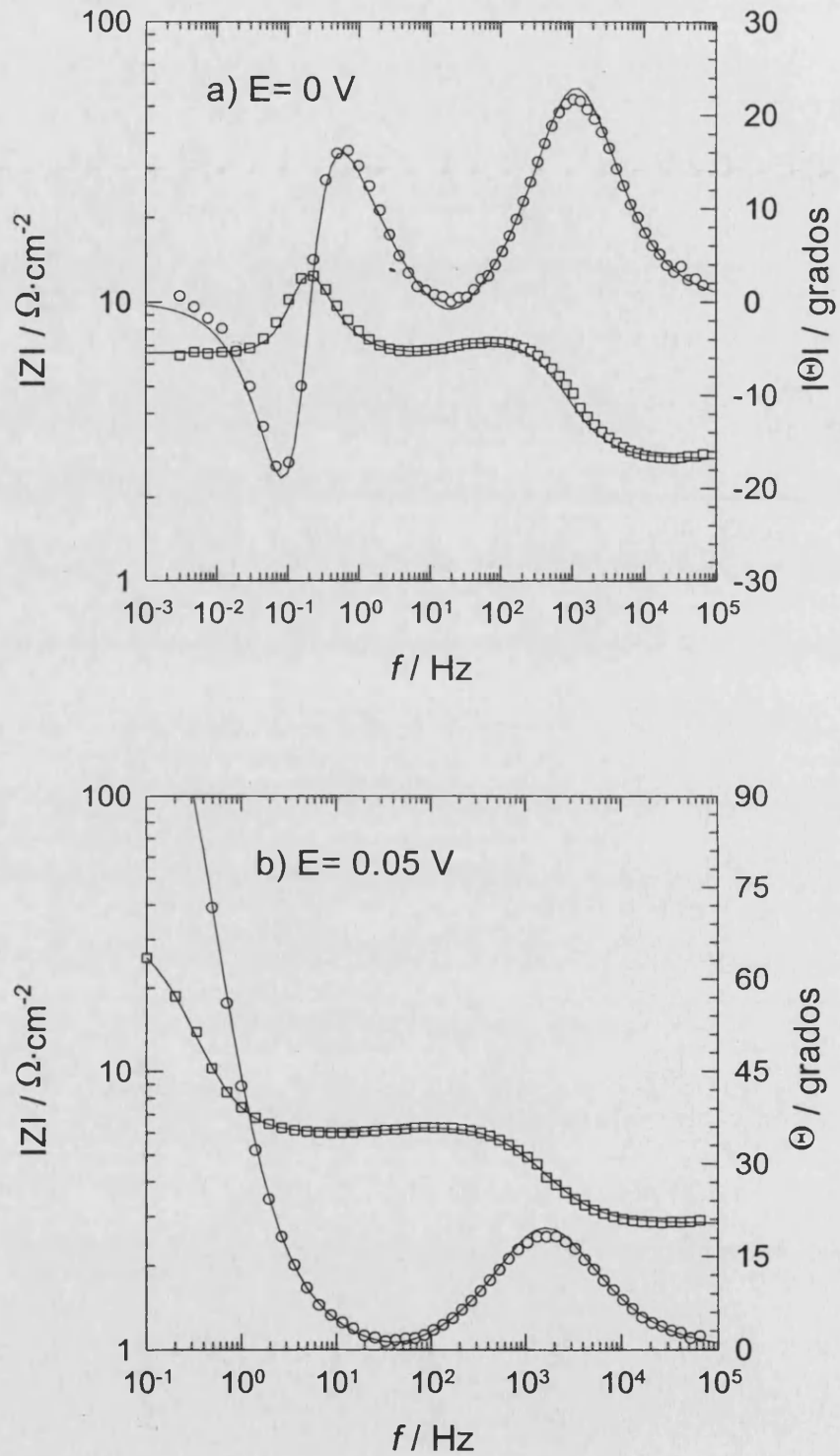


Fig.9 Diagramas de Nyquist de níquel policristalino en una disolución  $0.245 \text{ M K}_2\text{SO}_4 + 5 \cdot 10^{-2} \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0.1 \text{ M KCl}$ .  $E/\text{V}$  vs  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}$  sat  $T=298 \text{ K}$ . (O) son los puntos experimentales, y en línea continua (—) se representa la curva de simulación que se obtiene a partir del *circuito equivalente*.



### 3. RESULTADOS Y DISCUSIONES



**Fig.10** Diagramas de Bode de níquel policristalino en medio  $0.245 \text{ M K}_2\text{SO}_4 + 5 \cdot 10^{-3} \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0.1 \text{ M KCl}$ .  $E/\text{V}$  vs  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl sat}$ .  $T=298 \text{ K}$ . (□) y (○) son los puntos experimentales del módulo y la fase de la impedancia, respectivamente. Las líneas continuas se corresponden con las curvas de simulación obtenidas a partir del *circuito equivalente*.

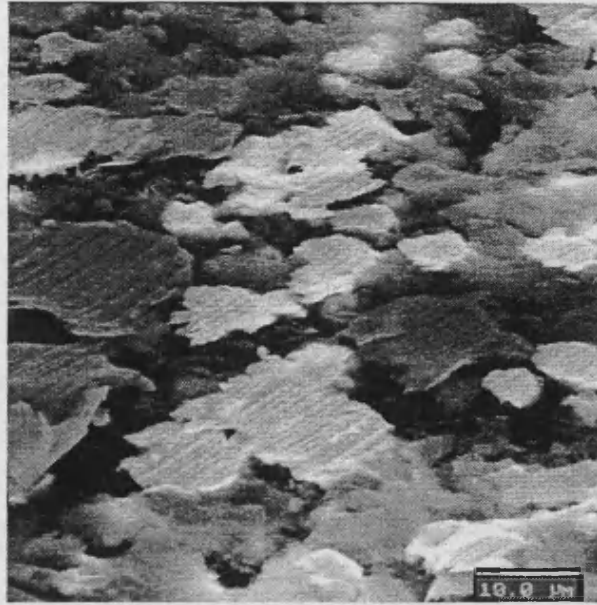
#### 3.1.2 Electrodisolución de los Electroodos Composite Níquel/ Resina epoxídica.

En este apartado se estudia el comportamiento del níquel frente a la corrosión cuando éste se encuentra embebido en una matriz polimérica de resina epoxi. Los estudios electroquímicos se complementan con la toma de imágenes al microscopio electrónico de las superficies intactas y después de su exposición al medio corrosivo.

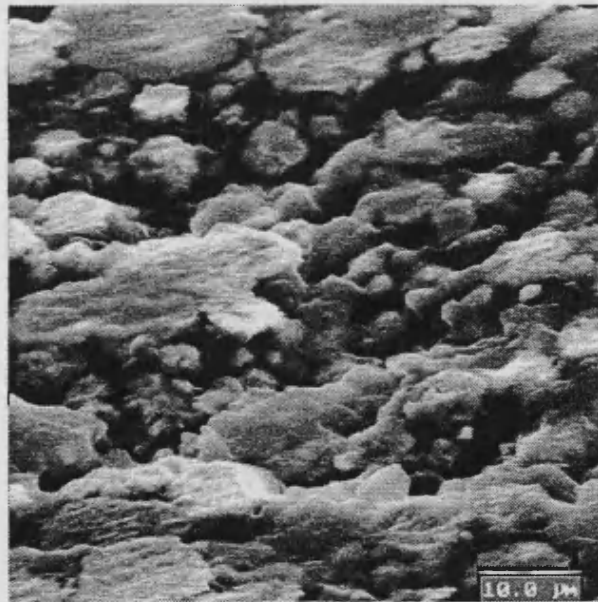
Aplicando la ecuación 1 se obtiene que el porcentaje en volumen de las partículas de níquel en la matriz polimérica es del 0.33 en el *composite A*, cuyo porcentaje en peso de las mismas es del 80%, y de 0.46 en el *composite B*, donde este porcentaje asciende al 87%. En ambos casos, el porcentaje de partículas conductoras está por encima del umbral de percolación [33], y por lo tanto pueden conducir la corriente eléctrica y ser usados como electrodos. A mayores porcentajes en peso de níquel que el 87 %, el material obtenido es poco consistente, debido a que la cantidad de resina epoxi en la muestra no es suficiente para aglomerar de un modo efectivo las partículas de níquel. Por otro lado, a porcentajes menores que el 80% en peso de níquel la caída óhmica del material es demasiado alta para ser usado eficientemente como electrodo.

Las imágenes SEM de las superficies de ambos *composites* fueron tomadas haciendo incidir el haz de electrones secundarios con una inclinación de 60° respecto a la superficie de los mismos. De este modo se consigue un apreciable efecto tridimensional que muestra más eficientemente el relieve de dichas superficies. Estas micrografías revelan que las superficies son altamente heterogéneas, y que consisten en agregados de partículas de níquel uniformemente distribuidas, separadas por películas aislantes de polímero a su alrededor, dejando solamente una reducida cantidad de sitios activos de níquel expuestos al medio corrosivo.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIONES



**Fig. 11** Imagen SEM de la superficie del *Composite A*. 2000 aumentos.



**Fig. 12.** Imagen SEM de la superficie del *composite B*. 2000 aumentos.

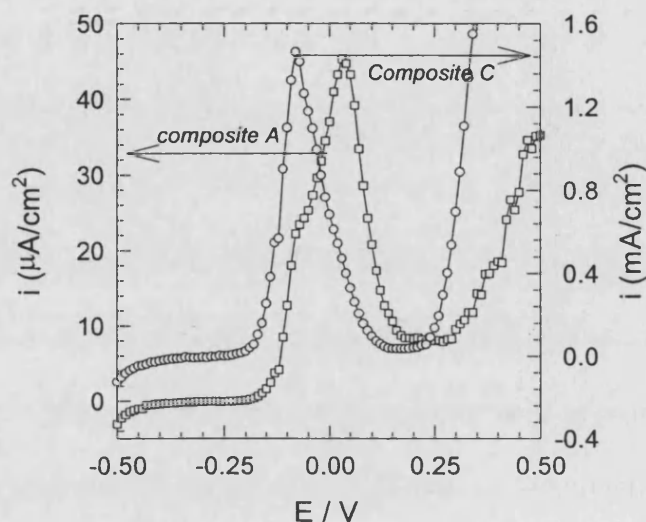
### 3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

Una vez preparados los electrodos siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 2.2.2, éstos son introducidos en las disoluciones de estudio, y se registra la variación con el tiempo del potencial de corrosión ( $E_{\text{corr}}$ ) durante un periodo de dos horas. En la figura 14 se observa cómo, después de este tiempo, el potencial de corrosión alcanzado por el *composite B* es aproximadamente 100 mV más negativo que el del electrodo de níquel policristalino. De acuerdo con la reacción 9 y la variación de  $\Delta E_{\text{corr}} / \Delta \text{pH} \approx -30 \text{mV}$  que se da en la bibliografía [43], se tiene que concluir que el pH efectivo al que transcurre el proceso de corrosión en el electrodo de *composite B*, en condiciones de circuito abierto, es unas tres unidades superior al que se tiene en el caso de la corrosión del níquel policristalino. Estos resultados se pueden interpretar en base a una difusión restringida de los protones del medio hacia el interior del material compuesto a través de la red porosa del mismo, por lo que el pH en su interior es superior al que se tiene en el seno de la disolución. Por lo tanto, al potencial de corrosión se estarían disolviendo las partículas del interior, mientras que las más superficiales actuarían como cátodos donde se produce la reducción de los protones y la consecuente formación de hidrógeno. Por otro lado, los resultados no parecen indicar que la ausencia o presencia de cloruros modifique en forma apreciable el valor del potencial de corrosión del material compuesto.

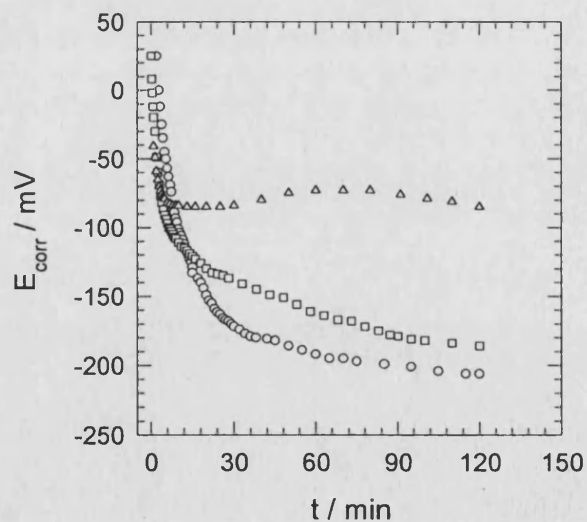
Las curvas de polarización en el estado estacionario que se obtienen con el *composite A* y el *composite B* muestran diferencias no sólo cuantitativas, sino también cualitativas (Fig. 13). La curva de polarización obtenida con el *composite A* muestra un pico de corriente a aproximadamente 25 mV, cuya intensidad es de  $45 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ , y un hombro a potenciales más catódicos. Este hombro coincide en la zona de potenciales con el máximo de intensidad que aparece en la curva de polarización del *composite B*, situado a aproximadamente -75 mV y cuyo valor está próximo a  $1.5 \text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ . La asimetría de esta segunda curva parece estar relacionada con la existencia de procesos de oxidación que se

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

producen en la zona de potenciales más anódicos que el del máximo, si bien, no llega a resolverse ni tan siquiera en forma de hombro.



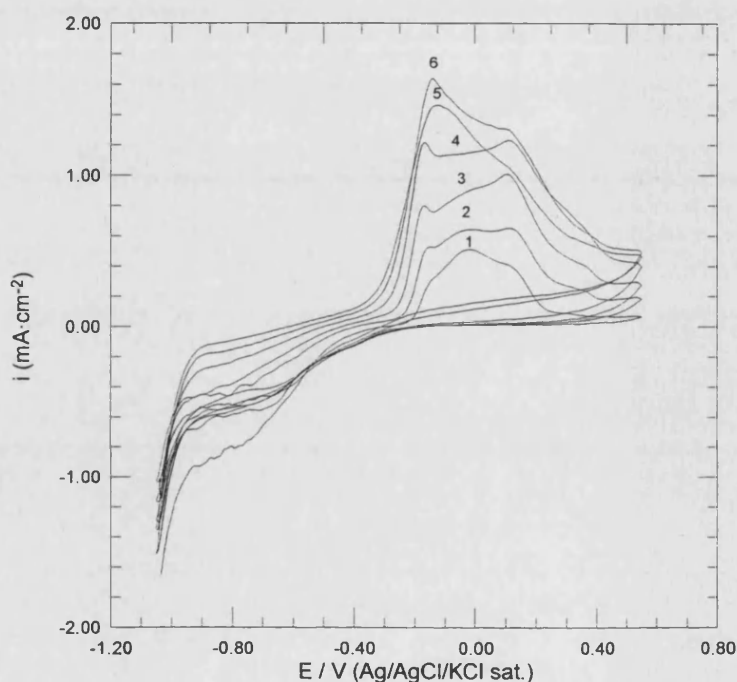
**Figura 13.** Curvas potenciostáticas en el estado estacionario obtenidas en pasos de 10 mV, estabilizando 5 minutos a cada potencial. Las disoluciones fueron 0.245 M  $K_2SO_4$  +  $5 \cdot 10^{-3}$  M  $H_2SO_4$  + 0.1 M KCl, empleando: ( $\square$ ) composite A, ( $\circ$ ) composite B. E/V vs. Ag/AgCl/KCl sat. T=298 K



**Fig. 14.** Evolución del potencial de corrosión con el tiempo. ( $\Delta$ ) Níquel policristalino, 0.245 M  $K_2SO_4$  +  $5 \cdot 10^{-3}$  M  $H_2SO_4$  + 0.1 M KCl. ( $\square$ ) composite B, 0.245 M  $K_2SO_4$  +  $5 \cdot 10^{-3}$  M  $H_2SO_4$  + 0.1 M KCl. ( $\circ$ ) composite B, 0.245 M  $K_2SO_4$  +  $5 \cdot 10^{-3}$  M  $H_2SO_4$ . E/V vs. Ag/AgCl/KCl sat. T= 298 K

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

El desplazamiento del máximo de corriente hacia valores más catódicos que se produce en el *composite B*, se debe a que el ataque en el interior del mismo es cuantitativamente más importante que en el *composite A*, cuyo máximo se sitúa al mismo potencial que en el caso del níquel policristalino. En el *composite A* la disolución en el interior de los poros hay que relacionarla con el hombro que aparece a potenciales más catódicos que el máximo.



**Fig.15.** Voltamperogramas obtenidos en medio 0.245 M  $K_2SO_4 + 5 \cdot 10^{-3}$  M  $H_2SO_4$ , empleando un electrodo de *composite B*, ciclando entre los límites de potencial de -1.05 V a 0.55 V a la velocidad  $v=0.2$  mV·s<sup>-1</sup> (6 primeros ciclos). T=298 K.

Los voltamperogramas de la figura 15 se han obtenido en medio ácido sin cloruros, empleando el *composite B* como electrodo. Se puede observar como la carga involucrada en el proceso de disolución aumenta en cada ciclado. Esto se explica sobre la base de una progresiva penetración del electrolito hacia el interior del material a través de su red porosa, por lo que aumenta la cantidad de níquel disponible en cada barrido. Los barridos sucesivos también van acompañados de un continuo ensanchamiento del intervalo de potenciales

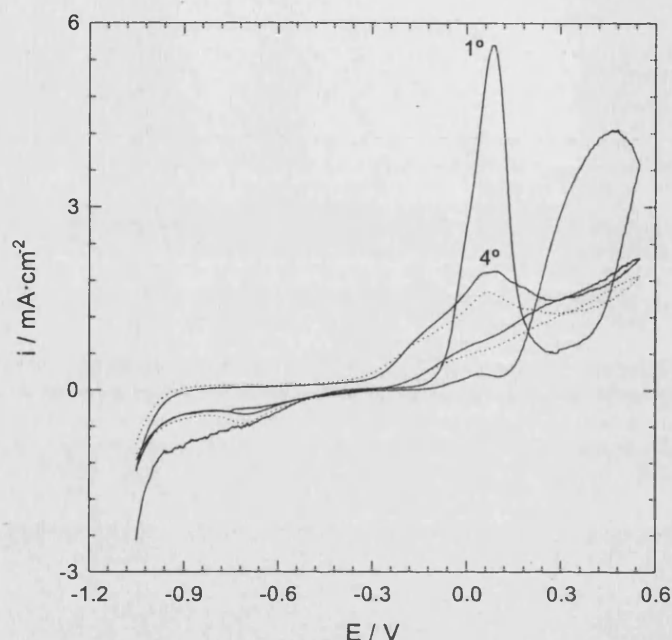
### 3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

donde transcurre la disolución del electrodo, a la vez que el potencial de equilibrio se desplaza hacia valores más catódicos. Este ensanchamiento es también observado cuando este mismo ensayo se realiza con un electrodo de níquel, donde, sin embargo, el potencial de equilibrio (o de corriente cero) se mantiene aproximadamente constante. Esto se debe a que cada vez, el ataque se produce en zonas más profundas del *composite*, donde la concentración de protones es menor, lo que también es consistente con el aumento de la cantidad de sitios activos de níquel disponibles. En el barrido anódico se pueden resolver hasta tres o cuatro picos de oxidación diferentes. Esta multiplicidad de picos puede ser interpretada basándose en la distribución de pH que se tiene en el interior del material compuesto.

En los voltamperogramas de la figura 16, obtenidos también en medio ácido, y en presencia de cloruros, se pone de manifiesto que el material *composite* también es susceptible de sufrir el ataque localizado. El pico de oxidación inicial es mucho mayor que cuando el proceso se produce en ausencia de cloruros, pero la altura de este pico sufre un progresivo decaimiento con los barridos sucesivos. Para comprobar que ésto no sea debido a que la superficie permanezca parcialmente pasivada, incluso después de completar el barrido catódico, se aplicó un pulso de potencial  $E = -1.25$  V durante 1 minuto. El resultado se observa en el voltamperograma de línea discontinua de la figura 16. Se puede observar como la intensidad vuelve a ser menor que en el barrido voltamperométrico inmediatamente anterior, por lo que la hipótesis del agotamiento del níquel parece la más probable. El fenómeno del agotamiento se hace visible en el medio clorurado dado que a la mayor intensidad de corrosión inicial se le une el posterior ataque localizado, lo que provoca una considerable disminución en el número de partículas de níquel embebidas en la matriz polimérica capaces de oxidarse y pasar a la disolución. En este caso los ciclados sucesivos

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

también van acompañados de un desplazamiento del potencial de equilibrio hacia valores más catódicos, y la aparición de un hombro en esta misma zona de potenciales.



**Fig.16.** Voltamperogramas obtenidos en  $0.245 \text{ M K}_2\text{SO}_4 + 5 \cdot 10^{-3} \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0.1 \text{ M KCl}$ , empleando un electrodo de *composite B*, ciclando entre los límites de potencial de  $-1.05 \text{ V}$  a  $0.55 \text{ V}$  a  $v=0.2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . (—) 1º y 4º ciclo, (····) después de un pulso de potencial  $E=-1.25 \text{ V}$  durante 1 minuto.  $E/V$  vs.  $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl sat}$ .  $T=298 \text{ K}$

Los resultados obtenidos mediante la técnica de impedancias sugieren que, a los potenciales donde transcurre la disolución, la respuesta puede ser caracterizada en base a la formación de la doble capa y una constante de tiempo adicional relacionada con los intermedios de la reacción. A diferencia de lo que sucedía empleando electrodos de níquel policristalino, la adición de cloruros al medio corrosivo no introduce nuevas constantes de tiempo en la respuesta de impedancias del sistema que puedan ser asociadas a procesos faradaicos, al menos en el rango de frecuencias analizado. La situación es cualitativamente la misma en el *composite A* y en el *composite B*. De acuerdo con estas observaciones



### 3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

experimentales la respuesta puede ser simulada según un esquema reactivo simple, como el que se muestra a continuación:



De acuerdo con el mecanismo propuesto, la velocidad de reacción y la intensidad Faradaica total vendrán dada por las siguientes ecuaciones:

$$v = \frac{d[\text{Ni}(\text{OH})_{\text{ads}}]}{dt} = K_{d1} - K_{i1}[\text{Ni}(\text{OH})_{\text{ads}}][\text{H}^+] - K_{d2}[\text{Ni}(\text{OH})_{\text{ads}}] \quad [59]$$

$$I_F = FA \left\langle K_{d1} - K_{i1}[\text{H}^+][\text{Ni}(\text{OH})] + K_{d2}[\text{Ni}(\text{OH})] \right\rangle \quad [60]$$

Las hipótesis de trabajo realizadas para el desarrollo de este modelo de disolución son las siguientes [120-124]:

1) Las reacciones de transferencia de carga siguen la ley de Tafel, por lo que se tiene que:

$$K_{d1} = K_{01} e^{b_1 E} \quad [61]$$

$$K_{i1} = K_{01} e^{-a_1 E} \quad [62]$$

$$K_{d2} = K_{02} e^{b_2 E} \quad [63]$$

2) El lazo capacitivo a altas frecuencias está asociado a la capacidad de doble capa.

3) Las constantes de tiempo adicionales a la de formación de doble capa son debidas a la relajación de intermedios de reacción adsorbidos.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

Teniendo en cuenta la perturbación sinusoidal, de 5mV de amplitud, aplicada sobre el sistema en estado estacionario, se puede escribir que:

$$E = \bar{E} + \Delta E e^{j\omega t} \quad [64]$$

$$I_F = \bar{I}_F + \Delta I_F e^{j\omega t} \quad [65]$$

$$[\text{Ni}(\text{OH})] = [\bar{\text{Ni}(\text{OH})}] + \Delta[\text{Ni}(\text{OH})] e^{j\omega t} \quad [66]$$

Dada la alta concentración de protones en el medio ésta puede considerarse constante, por lo que la ecuaciones 59 y 60 se pueden linearizar del siguiente modo:

$$\Delta \left[ \frac{d[\text{Ni}(\text{OH})]}{dt} \right] = j\omega \Delta[\text{Ni}(\text{OH})] = \frac{\partial v}{\partial E} \Delta E + \frac{\partial v}{\partial [\text{Ni}(\text{OH})]} \Delta[\text{Ni}(\text{OH})] \quad [67]$$

$$j\omega \Delta[\text{Ni}(\text{OH})] = \left( K_{d1} b_1 + K_{i1} a_1 [\text{H}^+] \left[ \bar{[\text{Ni}(\text{OH})]} \right] - K_{d2} b_2 \left[ \bar{[\text{Ni}(\text{OH})]} \right] \right) \Delta E - \left( K_{i1} [\text{H}^+] + K_{d2} \right) \Delta[\text{Ni}(\text{OH})] \quad [68]$$

Obteniéndose que:

$$\Delta[\text{Ni}(\text{OH})] = \frac{\left( K_{d1} b_1 + K_{i1} a_1 [\text{H}^+] \left[ \bar{[\text{Ni}(\text{OH})]} \right] - K_{d2} b_2 \left[ \bar{[\text{Ni}(\text{OH})]} \right] \right)}{\left( j\omega + K_{i1} [\text{H}^+] + K_{d2} \right)} \Delta E \quad [69]$$

Y linearizando la ecuación 60:

$$\Delta I_F = \frac{\partial I_F}{\partial E} \Delta E + \frac{\partial I_F}{\partial [\text{Ni}(\text{OH})]} \Delta[\text{Ni}(\text{OH})] \quad [70]$$

$$\text{donde } \frac{\partial I_F}{\partial E} = \frac{1}{R_{ct}} \quad [71]$$

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

Llegándose a una expresión del tipo:

$$\Delta I_F = FA \left( K_{d1} b_1 + K_{i1} a_1 \left[ H^+ \right] \left[ \overline{Ni(OH)} \right] + K_{d2} b_2 \left[ \overline{Ni(OH)} \right] \right) \Delta E + FA \left( -K_{i1} \left[ H^+ \right] + K_{d2} \right) \Delta \left[ \overline{Ni(OH)} \right] \quad [72]$$

Por lo que la resistencia de transferencia de carga queda definida en función de la siguiente expresión:

$$R_{ct} = \frac{1}{FA \left( K_{d1} b_1 + K_{i1} a_1 \left[ H^+ \right] \left[ \overline{Ni(OH)} \right] + K_{d2} b_2 \left[ \overline{Ni(OH)} \right] \right)} \quad [73]$$

De acuerdo con la ecuación 70 la impedancia Faradaica se puede descomponer en dos sumandos:

$$Y_F = \frac{\Delta I_F}{\Delta E} = Y_1 + Y_2 \quad [74]$$

$$\text{donde } Y_1 = \frac{1}{R_{ct}} \quad [75]$$

y por combinación de la ecuación 69 y el segundo sumando de la ecuación 72 se tiene que:

$$Y_2 = FA \left( -K_{i1} \left[ H^+ \right] + K_{d2} \right) \frac{\left( K_{d1} b_1 + K_{i1} a_1 \left[ H^+ \right] \left[ \overline{Ni(OH)} \right] - K_{d2} b_2 \left[ \overline{Ni(OH)} \right] \right)}{\left( j\omega + K_{i1} \left[ H^+ \right] + K_{d2} \right)} \quad [76]$$

y como impedancia se tiene:

$$Z_2 = \frac{j\omega + \left( K_{i1} \left[ H^+ \right] + K_{d2} \right)}{FA \left( -K_{i1} \left[ H^+ \right] + K_{d2} \right) \left( K_{d1} b_1 + K_{i1} a_1 \left[ H^+ \right] \left[ \overline{Ni(OH)} \right] - K_{d2} b_2 \left[ \overline{Ni(OH)} \right] \right)} = j\omega L + R_i \quad [77]$$

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

por lo que el segundo sumando de la impedancia Faradaica total,  $Y_F$ , se puede expresar como la combinación en serie de una resistencia,  $R_i$ , y un inductivo,  $L$ , definidos de la siguiente forma:

$$L = \frac{1}{FA(-K_{i1}[H^+] + K_{d2})(K_{d1}b_1 + K_{i1}a_1[H^+][Ni(OH)] - K_{d2}b_2[Ni(OH)])} \quad [78]$$

$$R_i = \frac{(K_{i1}[H^+] + K_{d2})}{FA(-K_{i1}[H^+] + K_{d2})(K_{d1}b_1 + K_{i1}a_1[H^+][Ni(OH)] - K_{d2}b_2[Ni(OH)])} \quad [79]$$



A la impedancia Faradaica habría que añadir la impedancia no Faradaica correspondiente a la formación de la doble capa, asociada al lazo capacitivo que aparece a altas frecuencias. Por otro lado, dada la naturaleza porosa del material *composite* son de esperar efectos de difusión relacionados con la penetración del electrolito a través de la red porosa del mismo.

En el caso del *composite B*, tanto en la disolución con cloruros como en la que no tiene cloruros, es posible resolver una tercera constante de tiempo a frecuencias muy altas, y que es tomada en cuenta con la introducción del elemento O. Este elemento conecta con los modelos desarrollados por otros autores en el estudio de electrodos porosos [125-131], y su impedancia queda definida por la siguiente expresión matemática [132]:

$$Z_o(j\omega) = \frac{\text{Tanh}[B\sqrt{j\omega}]}{Y_o\sqrt{j\omega}} \quad [80]$$

La constante de tiempo de este elemento está relacionada con el grado de penetración del electrolito en el interior del material *composite*,  $\ell$ , y con el coeficiente de difusión,  $D_o$ , según la expresión:

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

$$t_3 = \frac{\ell^2}{D_0} \quad [81]$$

Teniendo en cuenta todos estos aspectos, el circuito equivalente en la zona de potenciales donde se produce la disolución del electrodo sería el siguiente:

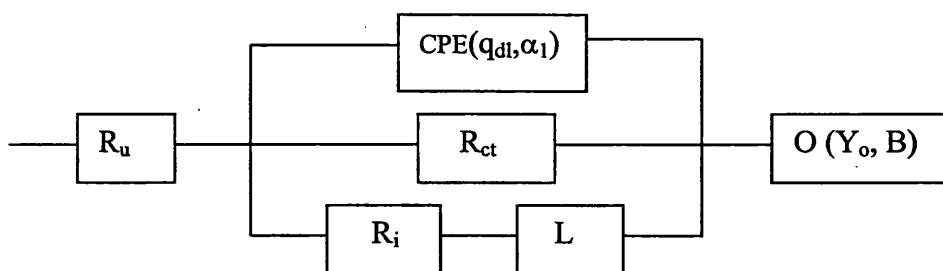


Fig. 17. Circuito equivalente empleado en el estudio de la disolución del electrodo *composite B* en los medios  $0.245 \text{ M K}_2\text{SO}_4 + 5 \cdot 10^{-3} \text{ M H}_2\text{SO}_4 + x \text{ M KCl}$ , donde  $x = 0$  ó  $0.1 \text{ M}$ .  $T = 298 \text{ K}$ .

Este modelo sólo contempla la disolución del electrodo, por lo que son de esperar distorsiones al modelo en la zona de potenciales donde el electrodo se encuentre total o parcialmente pasivado, y también como consecuencia del gradiente de pH. En la tabla 4 están tabulados los resultados del ajuste de los datos experimentales obtenidos con el *composite B* en medio ácido clorurado al circuito equivalente de la figura 17. El exponente del CPE asociado a esta doble capa presenta valores intermedios entre el de una capacidad pura ( $\alpha_1=1$ ), y el de un elemento de difusión pura ( $\alpha_1= 0.5$ ). Estos valores ponen de relieve el alto grado de heterogeneidad de la superficie.

La resistencia de transferencia de carga,  $R_{ct}$ , se hace mínima a un potencial de  $E = -25 \text{ mV}$ , en un aceptable nivel de concordancia con la curva de polarización de la figura 13. Hay que tener en cuenta que, dado el tiempo de duración de cada pulso de potencial, que incluye estabilización y toma de la medida de impedancia, el agotamiento del níquel se

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

revela como otra variable a tener en cuenta, y que no está contemplada en el modelo. Este hecho puede motivar que el máximo de intensidad se alcance, durante la serie de impedancias, a un potencial más catódico que el que correspondería si la concentración de las partículas de níquel fuera constante en todo el intervalo de potenciales, ya que la intensidad no sólo depende del potencial aplicado sino también de la concentración de la sustancia activa.

La variación observada en el valor de la capacidad de doble capa apoya la idea de que se produce un descenso en la cantidad de níquel embebido en la matriz polimérica, pasando de un valor de  $q_{dl}$  de  $2.675 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \cdot s^{\alpha}$  a otro de  $1.615 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \cdot s^{\alpha}$  (antes de que se produzca la pasivación). Esta idea también está sustentada por la respuesta de impedancia obtenida al potencial  $E = 25 \text{ mV}$  (50 mV más anódico que aquél donde se obtiene el menor valor de resistencia,  $R_{ct}$ ) donde aún no se observan los efectos de la pasivación. Esto significa que el máximo de intensidad debería alcanzarse al potencial  $E = 25 \text{ mV}$ , pero la disminución de sitios activos de níquel, en relación con el potencial anterior, tiene como consecuencia un aumento neto en el valor de la resistencia. Es al potencial de  $E = 50 \text{ mV}$  donde se obtiene la respuesta típica de formación de una capa pasiva (Fig.18c), que continúa hasta el potencial  $E = 100 \text{ mV}$ . Este intervalo de potenciales se caracteriza por la relación  $R_i < R_{ct}$ , lo contrario de lo que sucede al resto de potenciales. Una vez alcanzado el estado pasivo, el proceso de disolución continua, pero con una mayor resistencia, y el valor del  $q_{dl}$  se mantiene aproximadamente constante. Por otra parte, y dados los valores de  $B$ , se puede argumentar que la penetración del electrolito no se ve significativamente afectada por el potencial.

En la tabla 5 se muestran los resultados del ajuste de los datos experimentales obtenidos en la disolución sin cloruros y empleando otra vez el *composite B* como electrodo. En la zona de potenciales previa a la pasivación del electrodo, los valores de la resistencia

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

de transferencia de carga no difieren significativamente de los que se obtenían en la disolución clorurada, por lo que la acción de los cloruros no parece significativa. Si a esto se une el hecho de que tan sólo existe una constante de tiempo asociada a la impedancia Faradaica, tanto en la disolución sin cloruros como en la que sí tiene cloruros, se puede concluir que éstos no introducen caminos de reacción alternativos a los intermedios hidroxilados, que parecen ser los mayoritarios. El pH más alto en el interior de los poros, y la menor concentración de cloruros en los mismos, ambas consecuencia de una difusión restringida de materia a través de los poros, favorecen la disolución del electrodo a través de intermedios hidroxilados. También, la hidratación de la resina epoxi cuando está en contacto con los medios acuosos, estaría favoreciendo la adsorción de agua en la superficie del níquel expuesto, en detrimento de los cloruros.

Tabla 4. Parámetros de ajuste de los datos de impedancia obtenidos en 0.245 M  $K_2SO_4 + 5 \cdot 10^{-5}$  M  $H_2SO_4 + 0.1$  M KCl con un electrodo *composite B*. Medidas referidas a  $1\text{cm}^2$ . E/V vs. Ag/AgCl / KCl sat. T=298 K.

E / V	$R_u / \Omega$	$R_{ct} / \Omega$	$q_{dl} / \Omega^{-1} \cdot s^2$	$\alpha_1$	$-R_i / \Omega$	$-L / H$	$\alpha_2$	$Y_0 / \Omega^{-1} s^{1/2}$	$B / s^{1/2}$
-0.075	16	233	$2.675 \cdot 10^{-4}$	0.75	-	-	-	$1.055 \cdot 10^{-2}$	$7.2 \cdot 10^{-3}$
-0.025	16	112	$2.386 \cdot 10^{-4}$	0.75	121	573	0.74	$9.635 \cdot 10^{-3}$	$7.4 \cdot 10^{-3}$
0.025	16	144	$1.615 \cdot 10^{-4}$	0.76	165	48	0.76	$7.196 \cdot 10^{-3}$	$5.8 \cdot 10^{-3}$
0.050*	17	220	$1.697 \cdot 10^{-4}$	0.73	170	62	0.62	$5.408 \cdot 10^{-3}$	$6.5 \cdot 10^{-3}$
0.075*	18	405	$2.133 \cdot 10^{-4}$	0.70	262	137	0.52	$5.055 \cdot 10^{-3}$	$6.3 \cdot 10^{-3}$
0.100*	18	435	$2.124 \cdot 10^{-4}$	0.71	337	44	0.72	$4.405 \cdot 10^{-3}$	$6.8 \cdot 10^{-3}$
0.125	19	464	$2.002 \cdot 10^{-4}$	0.70	478	26	0.76	$4.090 \cdot 10^{-3}$	$7.1 \cdot 10^{-3}$
0.150	19	657	$2.302 \cdot 10^{-4}$	0.68	692	29	0.94	$4.627 \cdot 10^{-3}$	$7.4 \cdot 10^{-3}$
0.175	18	722	$2.480 \cdot 10^{-4}$	0.67	750	37	0.96	$4.059 \cdot 10^{-3}$	$6.6 \cdot 10^{-3}$
0.200	21	596	$2.340 \cdot 10^{-4}$	0.68	697	36	0.99	$5.204 \cdot 10^{-3}$	$9.2 \cdot 10^{-3}$

Ahora bien, donde si aparecen diferencias es en la zona de potenciales donde la disolución se produce en presencia de la capa pasiva. Los valores de la resistencia de transferencia de carga son mayores en ausencia de cloruros, como consecuencia de la

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

capacidad de los mismos de interferir en la formación de la capa pasiva. Esto explicaría a su vez, la mayor cantidad de carga anódica necesaria para conseguir la pasivación del electrodo que se observa en el voltamperograma de la figura 16 en comparación con la requerida en ausencia de cloruros. También en esta ocasión se observa una disminución del valor de  $q_{dl}$  con las sucesivas mediadas de impedancia, estabilizándose en torno a un valor constante cuando se alcanza la zona de pasivado. En esta zona, la disolución procede a velocidades más lentas, por lo que el proceso de agotamiento del níquel se relentiza considerablemente.

**Tabla 5.** Parámetros de ajuste de los datos de impedancia obtenidos en medio 0.245 M  $K_2SO_4$  +  $5 \cdot 10^{-3}$  M  $H_2SO_4$  con un electrodo *composite B*. Medidas referidas a  $1\text{cm}^2$ . E/V vs. Ag/AgCl / KCl sat. T=298 K.

E / V	$R_n / \Omega$	$R_{ct} / \Omega$	$q_{dl} / \Omega^{-1} \cdot s^\alpha$	$\alpha_1$	$-R_i / \alpha$	$-L / H$	$\alpha_2$	$Y_0 / \Omega^{-1} s^{1/2}$	$B / s^{1/2}$
-0.190	19	197	$9.692 \cdot 10^{-4}$	0.68	233	491	0.92	$9.376 \cdot 10^{-3}$	$9.5 \cdot 10^{-3}$
-0.155	18	167	$7.848 \cdot 10^{-4}$	0.72	180	342	0.71	$9.428 \cdot 10^{-3}$	$7.6 \cdot 10^{-3}$
-0.120	18	179	$6.912 \cdot 10^{-4}$	0.71	175	264	0.66	$1.132 \cdot 10^{-2}$	$9.0 \cdot 10^{-3}$
-0.085	19	216	$5.940 \cdot 10^{-4}$	0.69	159	251	0.59	$8.832 \cdot 10^{-3}$	$8.1 \cdot 10^{-3}$
-0.050	21	377	$5.928 \cdot 10^{-4}$	0.63	287	473	0.66	$6.628 \cdot 10^{-3}$	$6.3 \cdot 10^{-3}$
-0.010*	22	889	$4.856 \cdot 10^{-4}$	0.66	841	1455	0.78	$5.432 \cdot 10^{-3}$	$6.5 \cdot 10^{-3}$
0.045*	24	923	$3.867 \cdot 10^{-4}$	0.68	906	635	0.85	$4.012 \cdot 10^{-3}$	$6.6 \cdot 10^{-3}$
0.090	24	1378	$3.393 \cdot 10^{-4}$	0.66	1839	187	0.95	$3.237 \cdot 10^{-3}$	$6.9 \cdot 10^{-3}$
0.125	28	1560	$3.259 \cdot 10^{-4}$	0.67	1926	219	1	$3.256 \cdot 10^{-3}$	$7.2 \cdot 10^{-3}$
0.160	25	1837	$3.454 \cdot 10^{-4}$	0.65	2192	396	0.96	$3.158 \cdot 10^{-3}$	$6.5 \cdot 10^{-3}$
0.195	25	1583	$3.352 \cdot 10^{-4}$	0.66	1902	463	0.89	$3.389 \cdot 10^{-3}$	$7.4 \cdot 10^{-3}$
0.235	26	1461	$3.362 \cdot 10^{-4}$	0.66	1662	592	0.81	$3.633 \cdot 10^{-3}$	$7.7 \cdot 10^{-3}$
0.275	26	1338	$3.316 \cdot 10^{-4}$	0.66	1507	709	0.76	$3.569 \cdot 10^{-3}$	$8.5 \cdot 10^{-3}$

A los potenciales en que se produce la pasivación, marcados con un asterisco, se vuelve a cumplir que  $R_i < R_{ct}$ , como ya ocurriera en la disolución clorurada. El valor de B no sólo se mantiene también constante, sino que su valor es prácticamente el mismo en ambos casos. Parece claro que la especie que se difunde no son los cloruros sino los protones, lo que es consistente con el resto de resultados obtenidos.



### 3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

En la figura 21b están representadas las curvas simuladas de  $|Z|$  vs.  $\log f$ , superpuestas a la curva obtenida con los datos experimentales, empleando primero el circuito de la figura 17 (línea continua), y después este mismo circuito pero sin considerar esta vez el elemento de difusión finita (trazo discontinuo). En esta figura se puede apreciar como el circuito más completo se ajusta mejor, especialmente a frecuencias altas, alrededor de  $10^4$  Hz, donde se produce la relajación del proceso difusivo.

La tabla 6 recoge los valores del ajuste a los datos experimentales obtenidos con el *composite A* en una disolución con cloruros. Los valores de  $R_{ct}$  son mucho mayores que los que se tienen en el *composite B*. Esto se debe a que los datos están normalizados respecto a la unidad de área geométrica, cuyo valor difiere notablemente de la superficie activa real. Esto también queda reflejado en el valor del factor pre-exponencial del CPE, mucho menor que en *composite B*. Sin embargo, el hecho de que el producto  $R_{ct} \cdot q_{dl}$  no coincida en ambos casos apunta a que las diferencias observadas no se limitan a una simple variación del área activa entre los *composites A* y *B*, sino que dicha variación implica cambios reales en los procesos de transferencia electrónica o de formación de doble capa. Esto se debe a que la variación de la superficie activa está asociada a cambios en la morfología del material, y que necesariamente afectan a los procesos involucrados en el estudio. En este caso concreto, la obtención de constantes de tiempo mayores asociadas a la formación de la doble capa del *composite B* se debe a la mayor importancia que adquiere la etapa de transporte en la formación de dicha doble capa, y que se corresponde con la difusión del electrolito a través de los poros del material. En el *composite A* este proceso debe ser más rápido. De acuerdo con la ecuación 81 la disminución del valor de la constante de tiempo asociada al proceso difusivo se puede deber tanto a un menor longitud del camino de difusión,  $\ell$ , como a una mayor constante de difusión,  $D_0$ . De forma consistente con estos argumentos, los datos de impedancia obtenidos con el *composite A* pueden ser ajustados al circuito equivalente de la

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

figura 17 sustrayéndole el elemento O sin que el resultado del ajuste varíen de un modo significativo, tal y como se observa en las figuras 22 y 23.

La relación  $R_i > R_{ct}$  se mantiene en todo el intervalo de potenciales del estudio, no observándose a ningún potencial una respuesta que pueda ser identificada con la pasivación del electrodo. El valor de la resistencia disminuye primero hasta alcanzar un mínimo al potencial de  $E = 20$  mV, y después aumenta paulatinamente sin que se aprecie ningún salto brusco. La tendencia observada en la resistencia de transferencia de carga exhibe una completa concordancia con las variaciones observadas en la curva de polarización (Fig. 13).

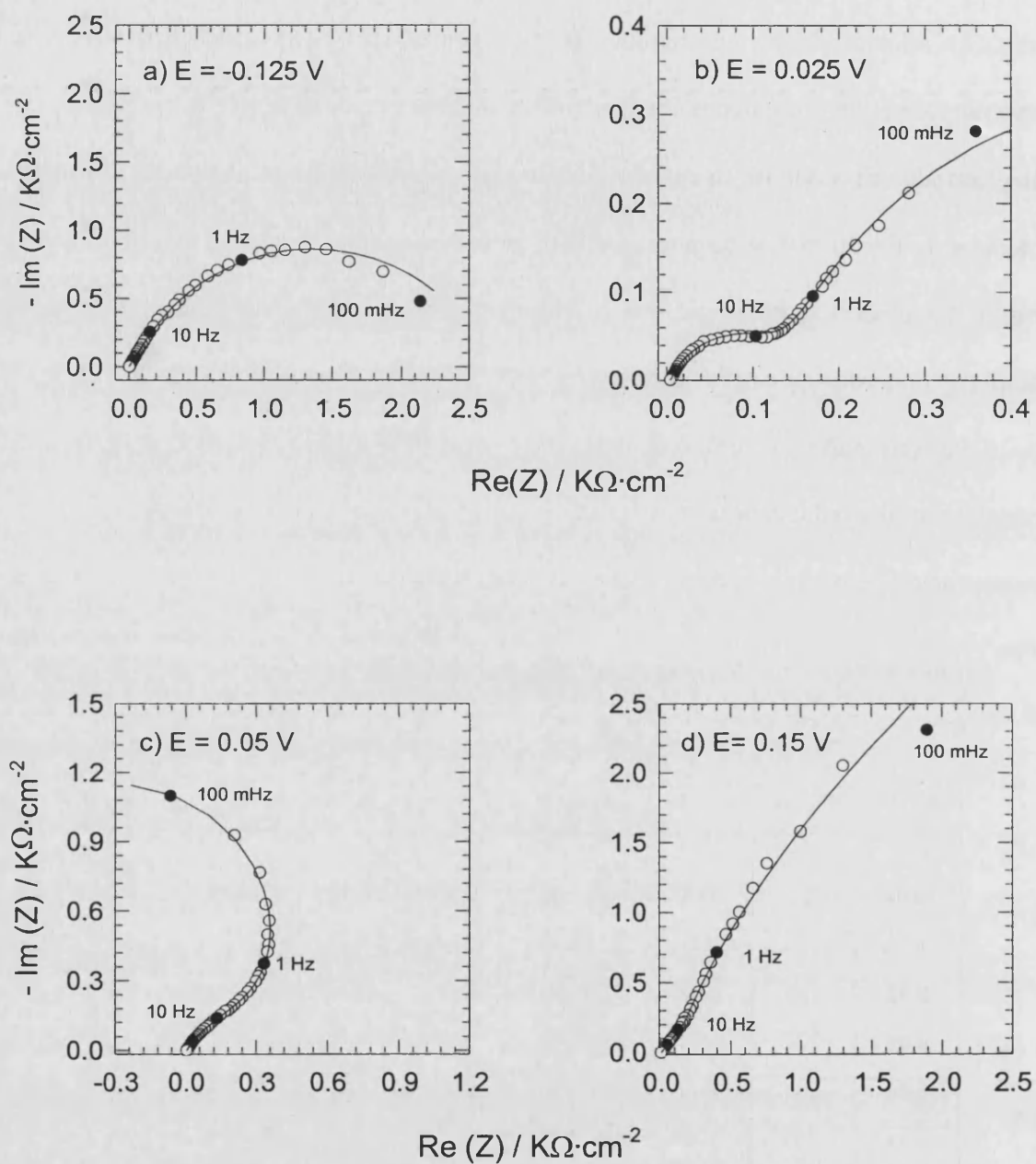
Por otra parte, la caída óhmica es muy superior a la que presenta el *composite B*, de acuerdo con una reducción en el número de caminos de percolación, resultado de la menor concentración de partículas conductoras en la matriz aislante.



**Tabla 6.** Parámetros de ajuste de los datos de impedancia obtenidos en un medio  $0.245$  M  $K_2SO_4 + 5 \cdot 10^{-3}$  M  $H_2SO_4 + 0.1$  M  $KCl$  con un electrodo *composite A*. Medidas referidas a  $1$   $cm^2$ .  $E/V$  vs.  $Ag/AgCl / KCl$  sat.  $T = 298$  K.

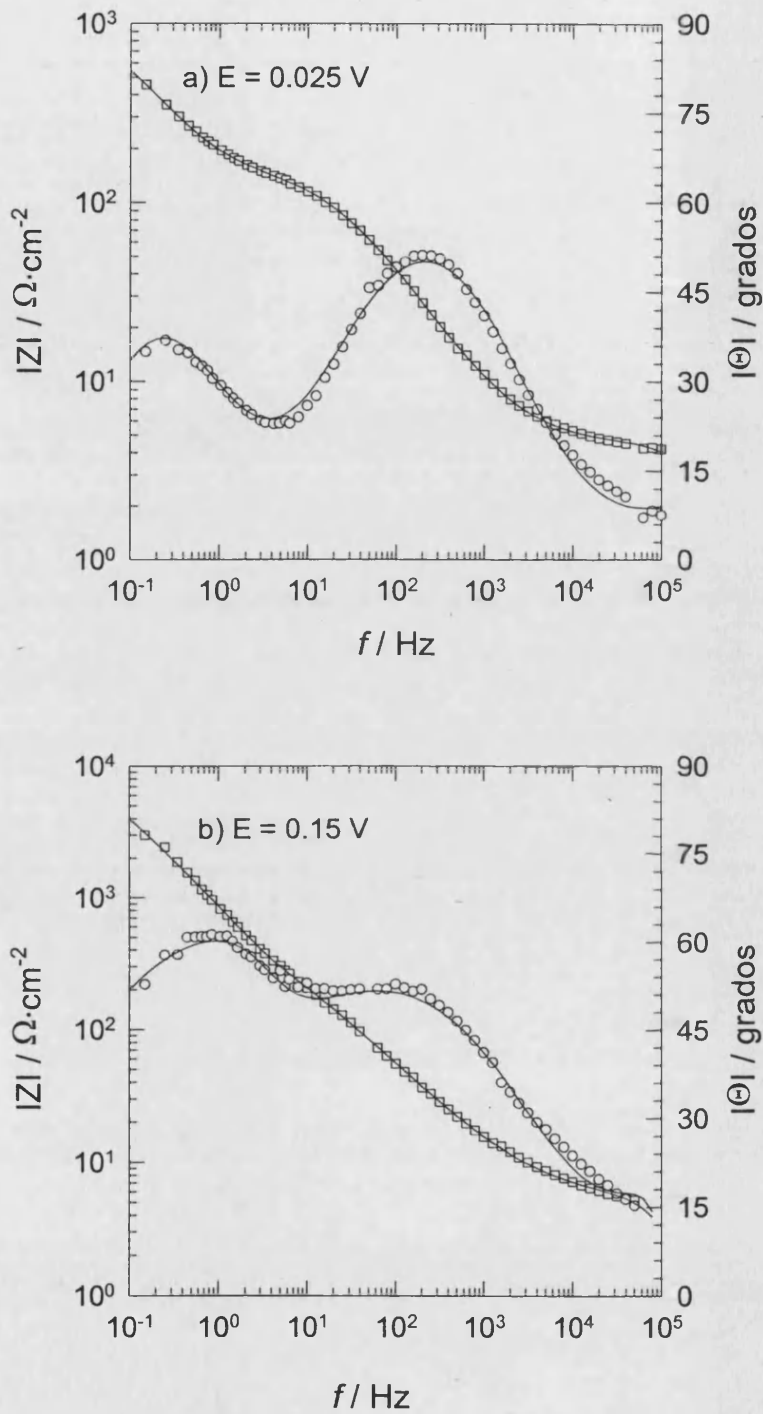
$E / V$	$R_u / \Omega$	$R_{ct} / \Omega$	$q_{dl} / \Omega^{-1} \cdot s^{-\alpha}$	$\alpha_1$	$-R_i / \Omega$	$-L / H$	$\alpha_2$
-0.07	160	7160	$2.043 \cdot 10^{-6}$	0.73	7650	$2.921 \cdot 10^4$	0.78
-0.04	151	5000	$3.412 \cdot 10^{-6}$	0.73	6290	$1.293 \cdot 10^4$	0.89
-0.01	135	3310	$2.588 \cdot 10^{-6}$	0.78	5570	$4.201 \cdot 10^3$	0.90
0.02	162	2210	$2.062 \cdot 10^{-6}$	0.81	3085	$7.770 \cdot 10^2$	0.81
0.05	221	2635	$2.235 \cdot 10^{-6}$	0.79	2880	$6.480 \cdot 10^2$	0.81
0.08	285	3965	$2.529 \cdot 10^{-6}$	0.77	4160	$1.043 \cdot 10^3$	0.86
0.11	505	5065	$1.838 \cdot 10^{-6}$	0.81	5545	$1.893 \cdot 10^3$	0.70
0.14	400	6280	$2.642 \cdot 10^{-6}$	0.74	8760	$2.833 \cdot 10^3$	0.70
0.17	390	6920	$2.487 \cdot 10^{-6}$	0.74	9060	$2.547 \cdot 10^3$	0.68

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIONES



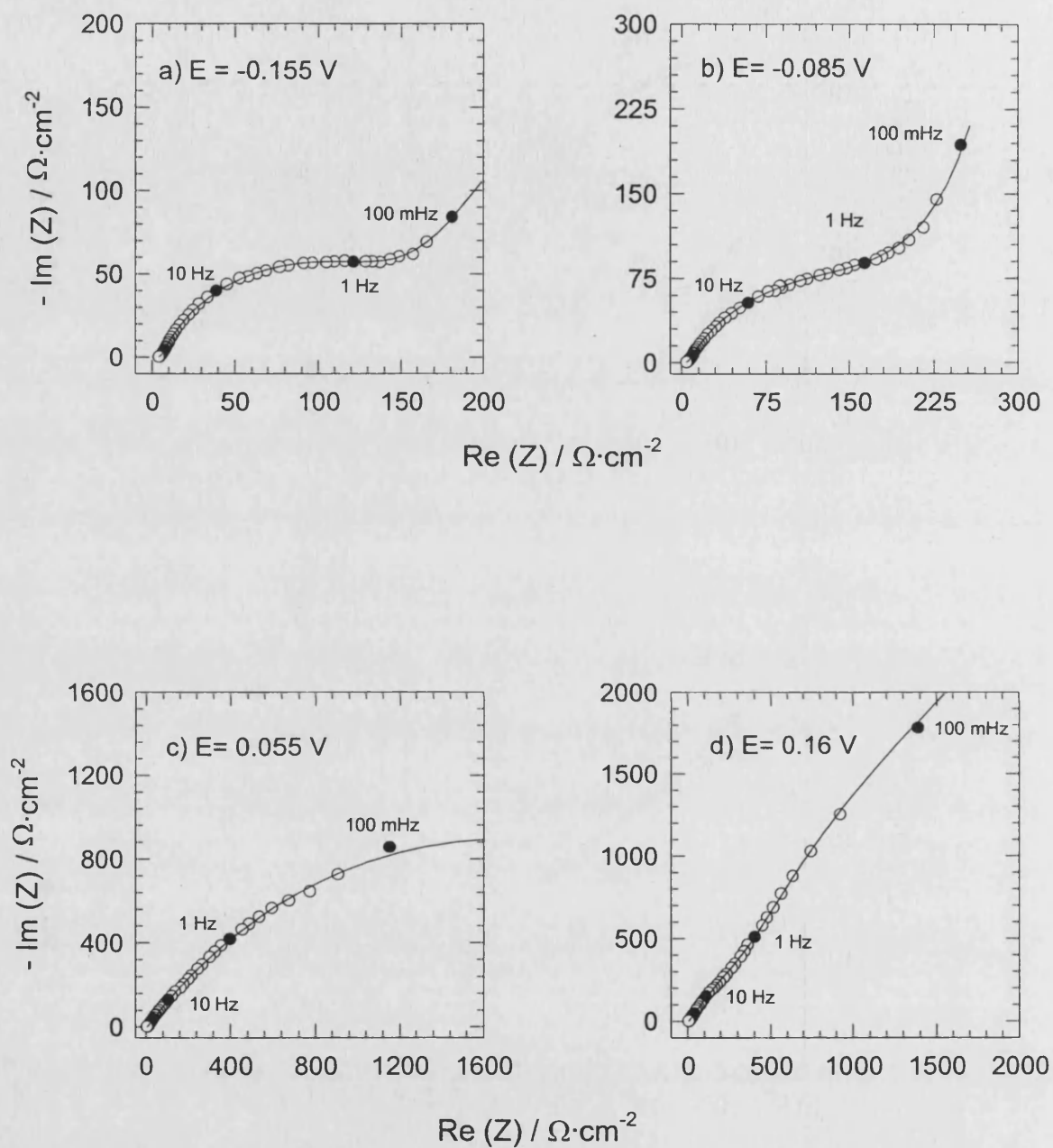
**Fig. 18.** Diagramas de Nyquist del *composite B* en medio  $0.245 \text{ M K}_2\text{SO}_4 + 5 \cdot 10^{-3} \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0.1 \text{ M KCl}$ .  $E/\text{V}$  vs.  $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$  sat.  $T=298 \text{ K}$ . (O) son los puntos experimentales, y en línea continua (—) se representa la curva de simulación que se obtiene a partir del *circuito equivalente* de la Fig. 17.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIONES



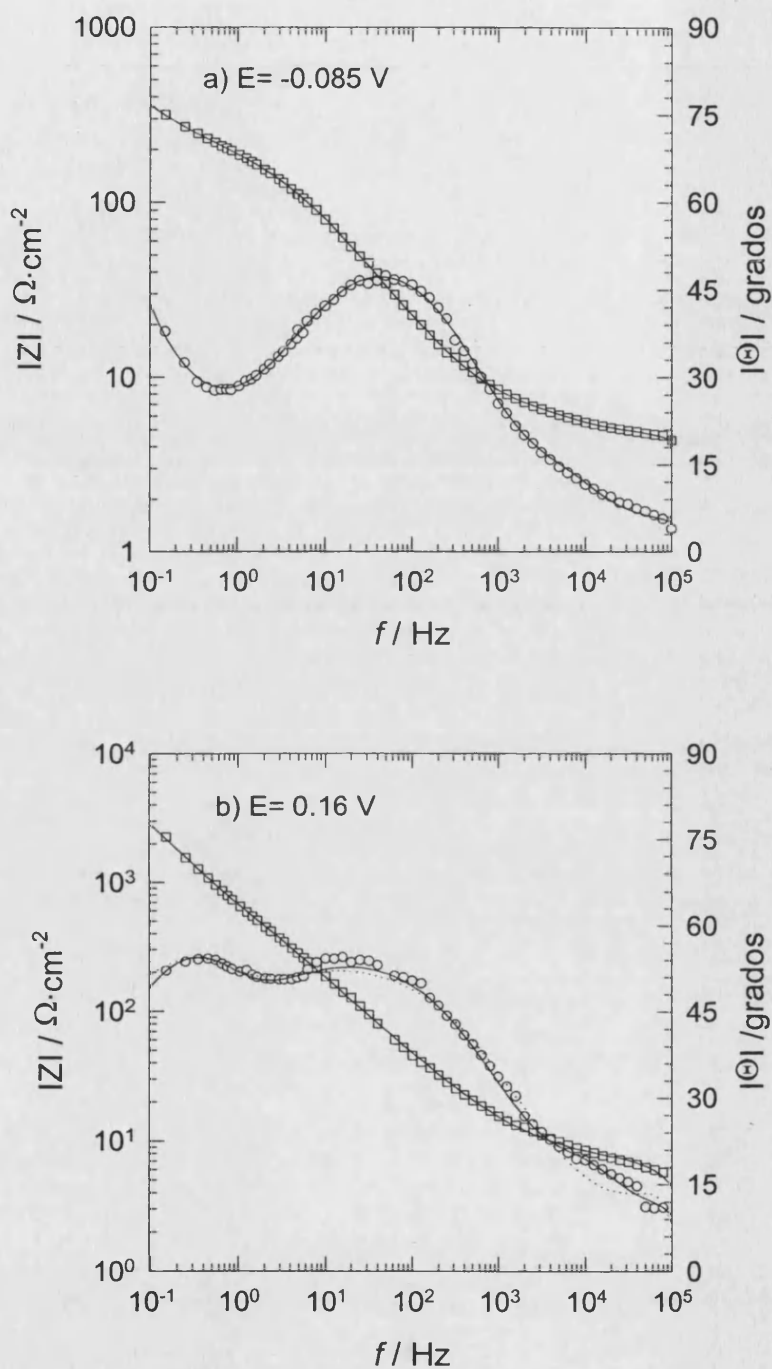
**Fig. 19.** Diagramas de Bode del *composite B* en una disolución  $0.245 \text{ M K}_2\text{SO}_4 + 5 \cdot 10^{-3} \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0.1 \text{ M KCl}$ .  $E/\text{V}$  vs.  $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$  sat.  $T=298 \text{ K}$ . ( $\square$ ) y (O) son los puntos experimentales del módulo y la fase de la impedancia, respectivamente. Las líneas continuas se corresponden con las curvas de simulación obtenidas a partir del *circuito equivalente* de la Fig. 17.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIONES



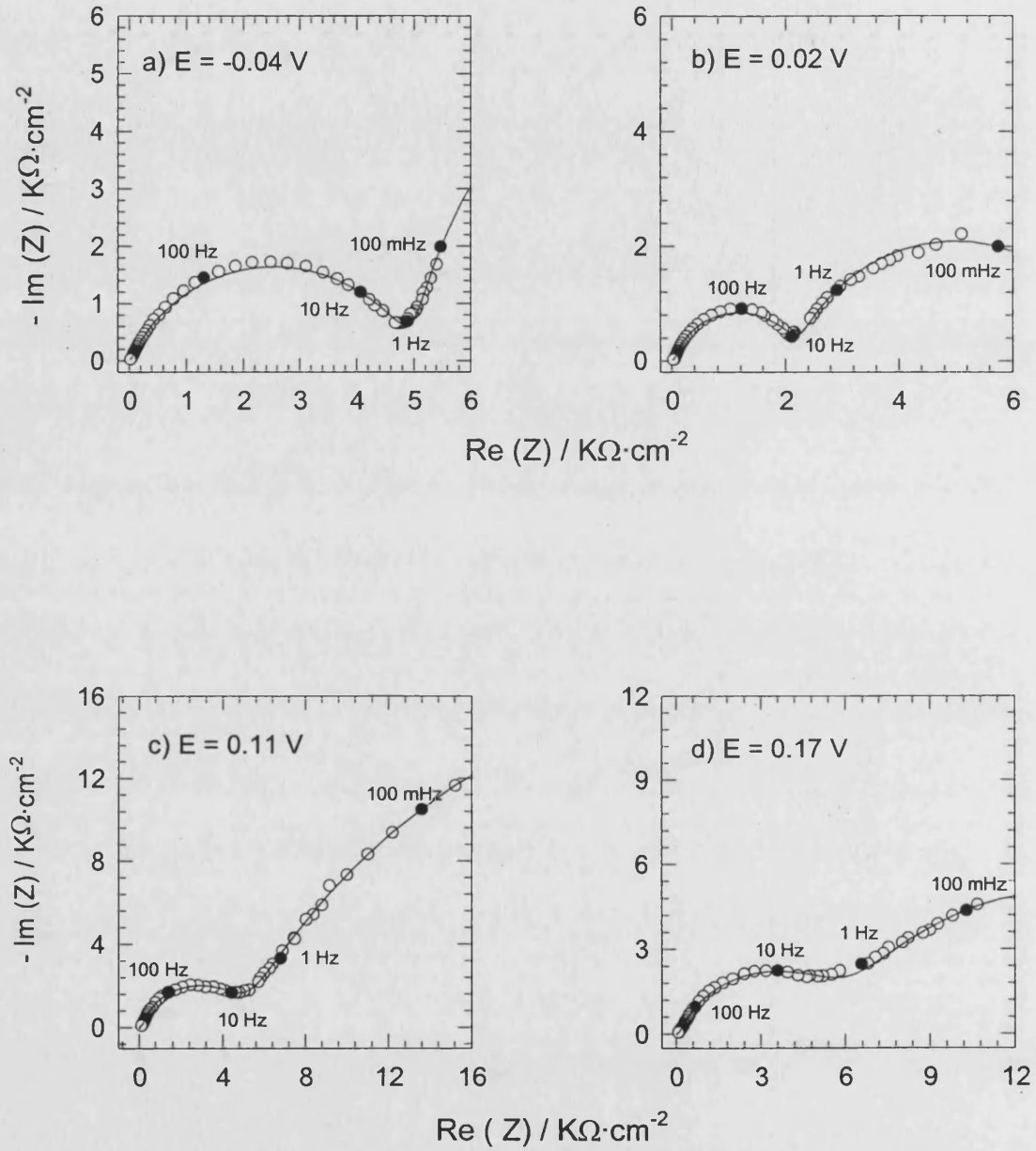
**Fig. 20.** Diagramas de Nyquist del *composite B* en una disolución  $0.245 \text{ M K}_2\text{SO}_4 + 5 \cdot 10^{-3} \text{ M K}_2\text{SO}_4$ .  $E/V$  vs.  $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl sat}$ .  $T=298 \text{ K}$ . (O) son los puntos experimentales, y en línea continua (—) se representa la curva de simulación que se obtiene a partir del *circuito equivalente* de la Fig. 17.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIONES



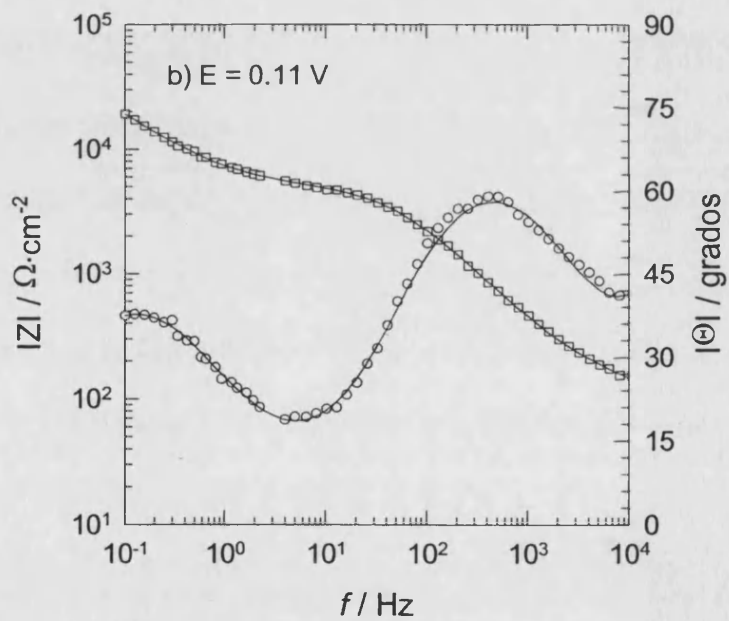
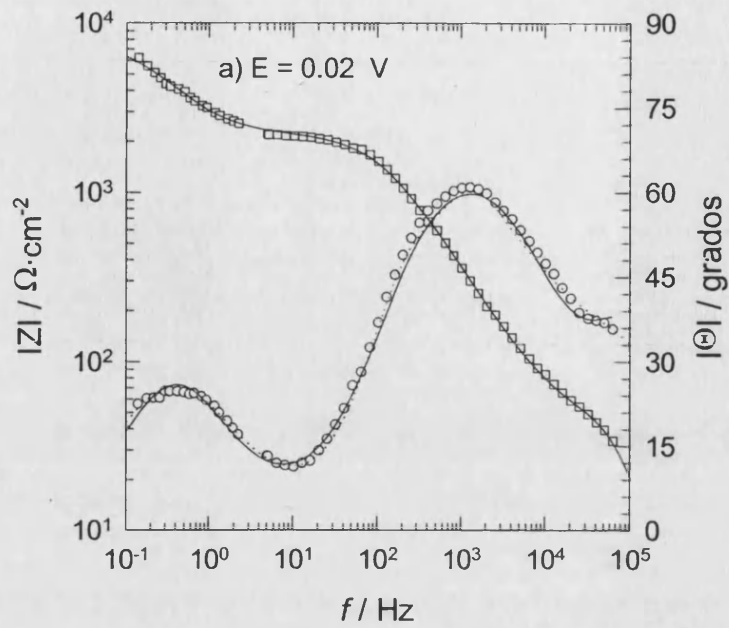
**Fig. 21.** Diagramas de Bode del *composite B* en una disolución  $0.245 \text{ M K}_2\text{SO}_4 + 5 \cdot 10^{-3} \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0.1 \text{ M KCl}$ .  $E/\text{V}$  vs.  $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$  sat.  $T=298 \text{ K}$ . ( $\square$ ) y ( $\circ$ ) son los puntos experimentales del módulo y la fase de la impedancia, respectivamente. Las líneas continuas (—) y discontinuas (·····) se corresponden con las curvas de simulación obtenidas a partir del *circuito equivalente* de la Fig. 17, y de este mismo circuito pero sin tener en cuenta el elemento de difusión finita, respectivamente.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIONES



**Fig 22.** Diagramas de Nyquist del *composite A* en una disolución  $0.245 \text{ M K}_2\text{SO}_4 + 5 \cdot 10^{-3} \text{ M K}_2\text{SO}_4$ .  $E/V$  vs.  $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl sat.}$   $T=298 \text{ K}$ . (O) son los puntos experimentales, y en línea continua (—) se representa la curva de simulación que se obtiene a partir del *circuito equivalente* de la Fig. 17 sin tener en cuenta el elemento de difusión finita.

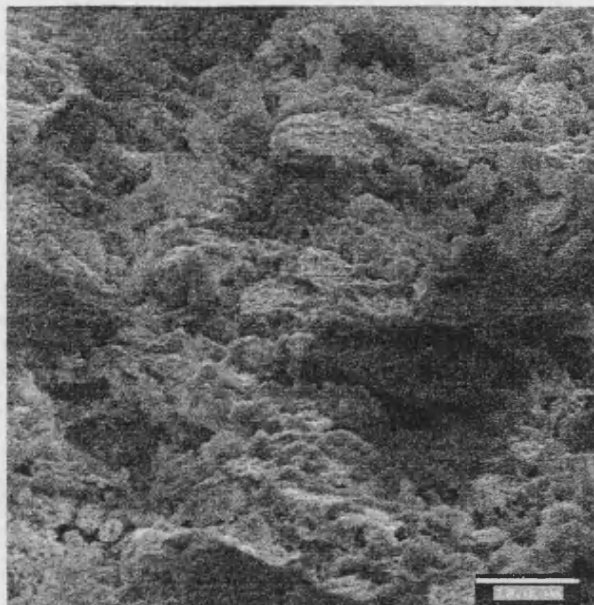
### 3. RESULTADOS Y DISCUSIONES



**Fig. 23** Diagramas de Bode del *composite A* en una disolució  $0.245 \text{ M K}_2\text{SO}_4 + 5 \cdot 10^{-3} \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0.1 \text{ M KCl}$ .  $E/\text{V}$  vs.  $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$  sat.  $T=298 \text{ K}$ . ( $\square$ ) y ( $\circ$ ) son los puntos experimentales del módulo y la fase de la impedancia, respectivamente. Las líneas continuas se corresponden con las curvas de simulación obtenidas a partir del *circuito equivalente* de la Fig. 17 sin tener en cuenta el elemento de difusión finita.



### 3. RESULTADOS Y DISCUSIONES



**Fig. 24.** Imagen SEM de la superficie del *composite B* después de ser atacado en medio  $0.245 \text{ M K}_2\text{SO}_4 + 5 \cdot 10^{-3} \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0.1 \text{ M KCl}$ . 2000 aumentos.

Los resultados obtenidos demuestran que el comportamiento del níquel frente a la corrosión varía cuando se haya embebido en una matriz polimérica, como consecuencia fundamentalmente de la difusión del electrolito en el seno del material compuesto. La difusión restringida del electrolito a través de la red de poros del *composite* provoca un aumento del pH en su seno, lo que favorece la disolución del níquel a través de intermedios hidroxilados, y desplaza del potencial de corrosión hacia valores más catódicos.

La adición de cloruros no afecta al fenómeno de difusión, ni introduce caminos de reacción alternativos. La acción de los cloruros está supeditada a la existencia de la capa de pasivado, interfiriendo en su reparación y posibilitando la aparición del ataque localizado.

Los resultados también ponen de manifiesto diferencias en el comportamiento entre los *composites A* y *B*. Estas diferencias no son sólo cuantitativas, debidas a la diferente concentración de sitios activos, sino también cualitativas, cuyo origen está en su diferente morfología, afectando a la cinética del proceso de difusión del electrolito.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

#### 3.1.3 Efecto del Clorhidrato de Fenformina en la Electrodisolución del Níquel.

La fenformina (N-(2-feniletíl) imido dicarbonimídica diamida) es un miembro representativo de las biguanidas que ha sido usado extensamente como antidiabético oral [133-137]. Además, las biguanidas son útiles en una gran diversidad de aplicaciones tecnológicas [138]: como agente reticulizador de resina epoxídicas [139], monómero en la polimerización térmica [140] o como inhibidor de la corrosión metálica en medio acuoso [141], particularmente del hierro y sus aleaciones [142,143].

Dependiendo del pH de la disolución el catión fenformina puede encontrarse en su forma neutra, monoprotonada o diprotonada. Los valores de pKa determinados por espectroscopia UV son  $pK_{a1} = 2.7$  y  $pK_{a2} = 10.7$  [144]. La forma monoprotonada es un sistema plano  $\Pi$ -electrónico con los electrones  $\Pi$  deslocalizados en todo el grupo biguanídico, y estabilizado por puentes de hidrógeno formando la siguiente estructura:

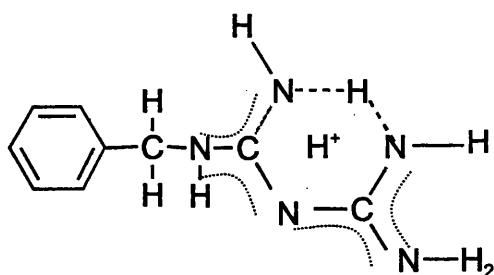


Fig. 25. Estructura de la forma monoprotonada de la fenformina.

Las propiedades electrónicas y estructurales de la forma monoprotonada ( $\text{PhH}^+$ ) permiten su adsorción sobre las superficies metálicas. Asimismo, el carácter pseudo-aromático le proporciona una baja reactividad electroquímica en un amplio intervalo de potenciales [145-148]. Sin embargo, es capaz de formar complejos muy estables con el Ni(II) y otros cationes divalentes en disoluciones acuosas [134,137,138,149-153].

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

La disolución del clorhidrato de fenformina introduce en la disolución una cantidad equivalente de iones cloruro. En todas las disoluciones de estudio la concentración de cloruros se mantuvo constante e igual a 0.1 M mediante la adición de la cantidad adecuada de KCl. Por otro lado, el clorhidrato de fenformina es una base débil, por lo que la progresiva sustitución del KCl por esta sal orgánica provoca un aumento del pH de la disolución

En este apartado se analiza cuál es el efecto del clorhidrato de fenformina en la electrodisolución del níquel en medio ácido. El objetivo es encontrar posibles aplicaciones de las biguanidas en los procesos electroquímicos presentes en el tratamiento de materiales metálicos en medios agresivos. Con este propósito se realizan dos series de experimentos. En la primera serie no se corrige el incremento del pH producido por la adición de fenformina. De este modo se evalúa la eficiencia inhibidora global que presenta esta sustancia. En la segunda serie de experiencias el pH se mantuvo constante e igual a 3.0 mediante la adición de la cantidad necesaria de  $H_2SO_4$  en forma de gotas. Esta segunda serie de experimentos proporciona información sobre la acción de la molécula de fenformina propiamente dicha, independientemente del incremento de pH que produce la simple adición de la misma.

En la tabla 7 están tabulados los valores de máximo de intensidad,  $I_M$ , obtenidos de las curvas de polarización en el estado estacionario. La metodología de trabajo seguida para la obtención de éstos y el resto de los datos está detallada en el apartado 2.2.5. De acuerdo con el mecanismo de reacción (ver *Introducción*), el incremento de pH es por sí solo capaz de disminuir la disolución del níquel [39]. Sin embargo, como puede observarse en esta tabla, la elevada disminución en el valor de  $I_M$  no puede ser explicada únicamente en términos del efecto del pH. Para un valor de  $pH=4.05$  el pico de intensidad de la disolución con fenformina (a una concentración de 0.025 M) es veinticinco veces menor que en el caso de

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

la disolución sin fenformina al mismo pH; pero esta relación es de sólo 1.5 cuando el pH en ambos tipos de disoluciones (con y sin fenformina) es de 3.15. Estos resultados se pueden explicar en función de una mayor cantidad de la forma monoprotonada ( $\text{pH}^+$ ), capaz de adsorberse en la superficie del níquel, cuando el pH sube por encima del  $\text{pK}_{a1}$ . El porcentaje de fenformina en su forma monoprotonada es del 95% cuando el pH de la disolución es de 4.05, mientras que este porcentaje es de sólo el 65% cuando el pH de la disolución desciende hasta 3.05. Estos resultados muestran que la fenformina es un inhibidor de la corrosión del níquel en medio ácido, siendo la forma monoprotonada la especie activa.

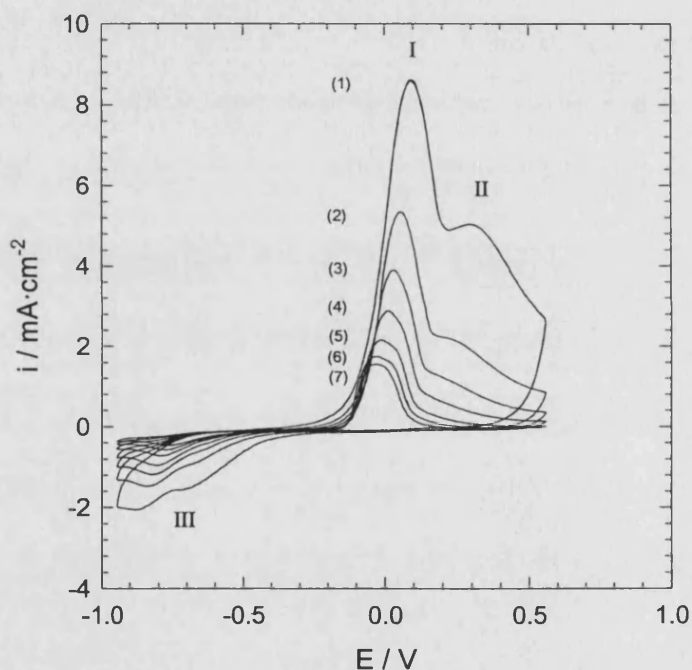
**Tabla 7.** Dependencia con la concentración de clorhidrato de fenformina de la intensidad máxima de corriente del proceso de disolución del níquel,  $i_M$ , medida de las curvas de polarización en el estado estacionario en disoluciones  $0.245 \text{ M K}_2\text{SO}_4 + x \text{ M H}_2\text{SO}_4 + (0.1-z) \text{ M KCl} + z \text{ M clorhidrato de fenformina}$ .  $x = 0.005 \text{ M}$  excepto en las disoluciones sin fenformina, donde el pH se controló mediante la adición de gotas de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .  $T = 298 \text{ K}$ .

$z / \text{mol.L}^{-1}$	pH	$i_M / \text{mA.cm}^{-2}$
0	2.75	31.00
0	3.15	15.40
0	4.05	4.15
0.005	3.15	10.46
0.010	3.35	5.08
0.025	4.05	0.16
0.038	4.50	0.06
0.050	5.00	0.01

En la figura 26 están representados los voltamperogramas estables obtenidos a diferentes velocidades de barrido en una disolución  $0.025 \text{ M}$  en fenformina, en las condiciones detalladas en el encabezamiento de la misma. El origen de los diferentes picos voltamperométricos es el mismo que en la disolución sin fenformina (Fig.1). El pico anódico I varía linealmente con la raíz cuadrada de la velocidad de barrido,  $\sqrt{v}$ , lo que indica que el proceso global está controlado por un transporte de masa cuando el electrodo se somete a un barrido lineal de potenciales. La pendiente de las representaciones de  $I_{PI}$  vs.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

$\sqrt{v}$  disminuye cuando aumenta la concentración de fenformina, de acuerdo con el aumento de pH en la disolución [38] (Fig. 27). La disminución de  $I_{PI}$  y de la semianchura de este mismo pico con la adición de fenformina permite la resolución del segundo pico anódico (pico II), relacionado con el crecimiento de la capa pasiva, y que no quedaba bien resuelto en la figura 1. Estos resultados indican que la fenformina no impide la formación de la película pre-pasiva de  $Ni(OH)_2$  ni el engrosamiento de la misma.



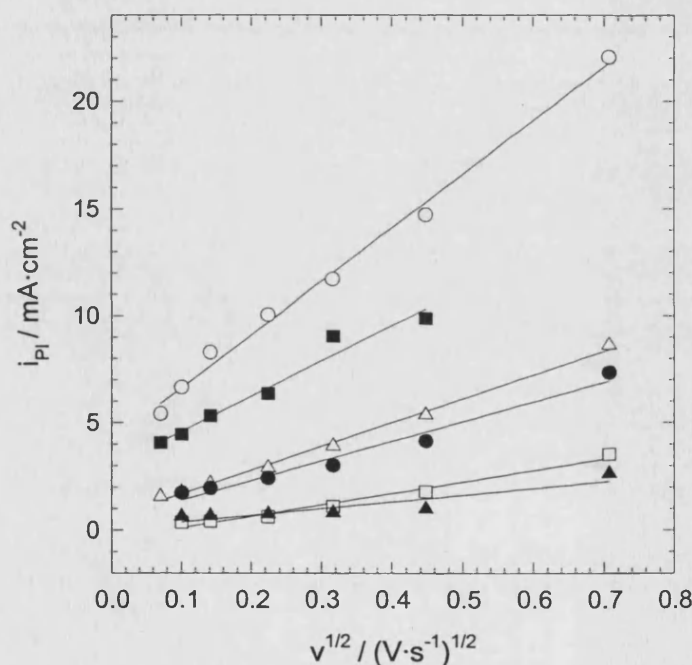
**Fig.26.** Efecto de la velocidad de barrido,  $v$ , en los voltamperogramas estabilizados del níquel. El barrido de potenciales se realiza entre los límites de  $-0.95$  V y  $0.55$  V. E/V vs. Hg/Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/KCl sat. T = 298 K. La composición de la disolución es  $0.245$  M K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> +  $0.005$  M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> +  $0.075$  M KCl +  $0.025$  M de clorhidrato de fenformina. pH=4.05. (1)  $v=0.5$  V/s (2)  $v=0.2$  V/s (3)  $v=0.1$  V/s (4)  $v=0.05$  V/s (5)  $v=0.02$  V/s (6)  $v=0.01$  V/s (7)  $v=0.005$  V/s.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

El pico III está relacionado con la reducción de una fina capa interna de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , proceso que se solapa con la reacción de evolución de hidrógeno, como también ocurre en ausencia de fenformina. La variación de  $E_{\text{PIII}}$  con la velocidad de barrido cumple la relación

$$\left(\frac{\partial E_p}{\partial \log v}\right) = -59 \text{ mV/dec.}, \text{ igual a la que aparece en la bibliografía para las disoluciones sin}$$

fenformina [39], por lo que nada parece indicar que la fenformina modifique el mecanismo de reducción de la capa pasiva.

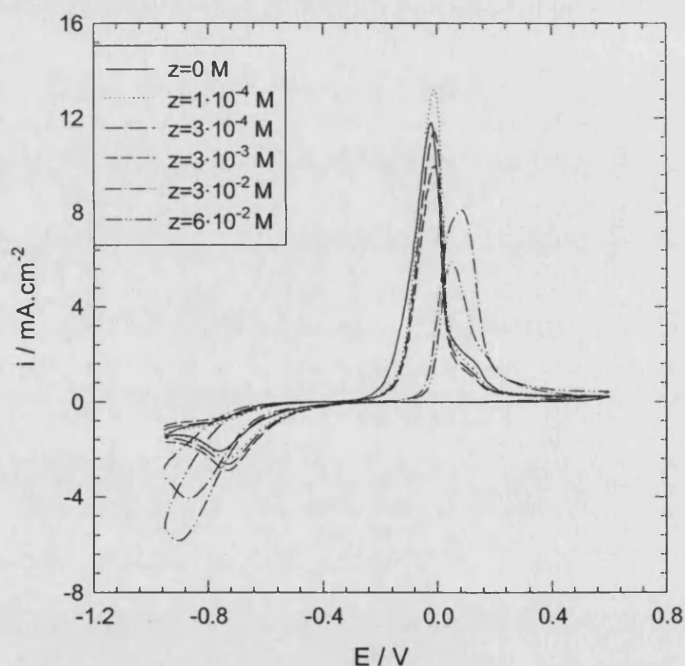


**Fig.27** Dependencia de  $i_{\text{pI}}$  con la velocidad de barrido a diferentes concentraciones de fenformina. El barrido de potenciales se realiza entre los límites de  $-0.95 \text{ V}$  y  $0.55 \text{ V}$  vs. Electrodo de calomelanos.  $T = 298 \text{ K}$

(O)  $0.245 \text{ M K}_2\text{SO}_4 + 0.005 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0.1 \text{ M KCl}$ . pH=2.75. (■)  $0.245 \text{ M K}_2\text{SO}_4 + 0.005 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0.095 \text{ M KCl} + 0.005 \text{ M clorhidrato de fenformina}$ . pH=3.15. (Δ)  $0.245 \text{ M K}_2\text{SO}_4 + 0.005 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0.085 \text{ M KCl} + 0.015 \text{ M clorhidrato de fenformina}$ . pH=3.60. (●)  $0.245 \text{ M K}_2\text{SO}_4 + 0.005 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0.075 \text{ M KCl} + 0.025 \text{ M clorhidrato de fenformina}$ . pH=4.05. (□)  $0.245 \text{ M K}_2\text{SO}_4 + 0.005 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0.0625 \text{ M KCl} + 0.0375 \text{ M clorhidrato de fenformina}$ . pH= 4.5. (▲)  $0.245 \text{ M K}_2\text{SO}_4 + 0.005 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0.05 \text{ M KCl} + 0.05 \text{ M clorhidrato de fenformina}$ . PH=5.0

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

Cuando el pH de la disolución se mantiene constante e igual a 3.0 el perfil estable de los voltamperogramas muestra un desplazamiento sistemático del potencial de corriente cero ( $E_{eq}$ ) hacia valores más anódicos cuando la concentración de fenformina aumenta (tabla 8). Por otra parte,  $I_{PI}$  aumenta a la concentración más baja de fenformina en comparación con el valor que se obtiene en ausencia de fenformina al mismo pH. A concentraciones mayores ya se aprecia un moderado efecto inhibitor (tabla 8), y a concentraciones más altas que  $1 \cdot 10^{-2}$  M la reducción de la capa pasiva está desplazada hacia la zona de potenciales donde tiene lugar la evolución de hidrógeno, como se observa en la figura 28.



**Fig.28** Efecto de la concentración de fenformina en los voltamperogramas obtenidos manteniendo constante el pH de la disolución. El barrido de potenciales se realiza entre -0.95 y 0.60 V. E/V vs. Ag/AgCl/ KCl saturado. La composición de las disoluciones es  $0.245 \text{ M K}_2\text{SO}_4 + x \text{ M H}_2\text{SO}_4$  ( $\text{pH}=3.0$ ) +  $(0.1-z) \text{ M KCl}$  +  $z \text{ M}$  clorhidrato de fenformina.  $T=298 \text{ K}$ .

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

El estudio del picado se llevó a cabo a una velocidad de barrido de  $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  hasta alcanzar un potencial de 0.8 V, para permitir la activación de este proceso. Estas experiencias también demuestran que la fenformina no afecta al valor del potencial de picado (tabla 8), ni a la distribución y tamaño de las picaduras cuando el pH se mantiene constante (Fig. 29).

**Tabla 8.** Dependencia del potencial de equilibrio,  $E_{\text{eq}}$ , del pico de intensidad de corriente,  $i_{\text{pI}}$  y del potencial de picado,  $E_{\text{pit}}$  con la concentración de clorhidrato de fenformina en medio  $0.245 \text{ M K}_2\text{SO}_4 + x \text{ M H}_2\text{SO}_4$  ( $\text{pH}=3.0$ ) +  $(0.1-x) \text{ M KCl} + x \text{ M clorhidrato de fenformina}$ .  $T=298 \text{ K}$ . E/V vs. Ag/AgCl/KCl.  $E_{\text{eq}}$  y  $i_{\text{pI}}$  fueron medidos de los voltamperogramas obtenidos ciclando entre -0.95 y 0.6 V a  $v = 50 \text{ mV/s}$ . Las medidas de  $E_{\text{pit}}$  se realizaron a  $v = 5 \text{ mV/s}$  incrementando el límite anódico hasta 0.8 V.

$z / \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$E_{\text{eq}} / \text{mV}$	$i_{\text{pI}} / \text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	$E_{\text{pit}} / \text{mV}$
0	-377	12.0	$765 \pm 5$
$1 \cdot 10^{-4}$	-372	13.2	$770 \pm 5$
$3 \cdot 10^{-4}$	-317	11.4	$760 \pm 5$
$1 \cdot 10^{-3}$	-310	10.7	$740 \pm 5$
$3 \cdot 10^{-3}$	-275	10.0	$740 \pm 5$
$1 \cdot 10^{-2}$	-260	9.4	$750 \pm 5$
$3 \cdot 10^{-2}$	-252	8.1	$765 \pm 5$
$6 \cdot 10^{-2}$	-247	5.9	$740 \pm 5$

La pendiente anódica de Tafel,  $b_a$ , en la disolución sin fenformina es de 48 mV/dec., descendiendo bruscamente hasta un valor de 28 mV/dec. para la concentración más baja de fenformina. A concentraciones más altas,  $b_a$  sube hasta alcanzar el valor inicial, alrededor de los 50 mV/dec. (tabla 9). La variación del valor de la pendiente de Tafel indica que la fenformina no es un inhibidor inerte sino que juega un papel activo en el proceso de electrodisolución del níquel [52].

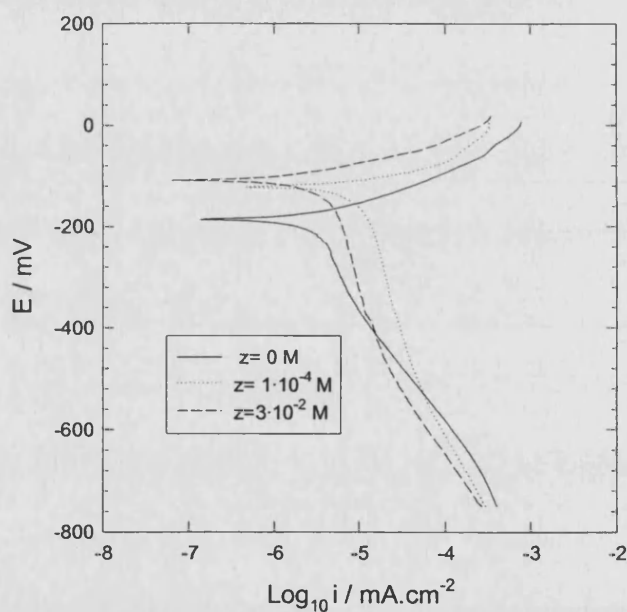


### 3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

**Tabla 9.** Dependencia de la pendiente anódica de Tafel y el coeficiente de transferencia electrónica con la concentración de fenformina, z. Las pendientes de Tafel se evaluaron a partir de las representaciones de Tafel de la figura 30. El

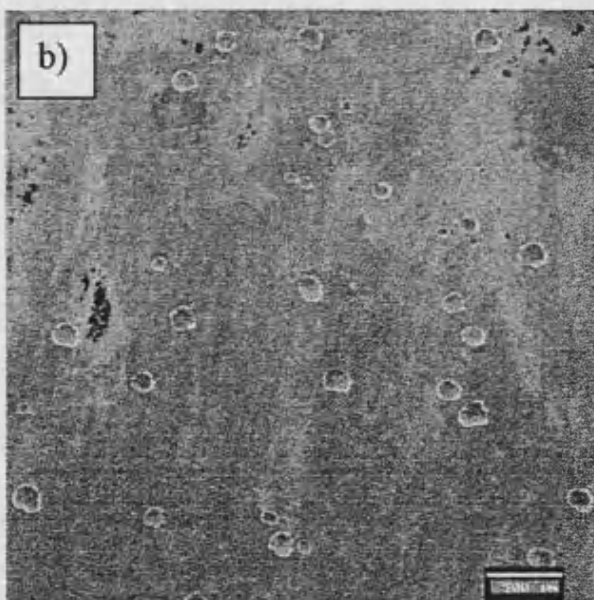
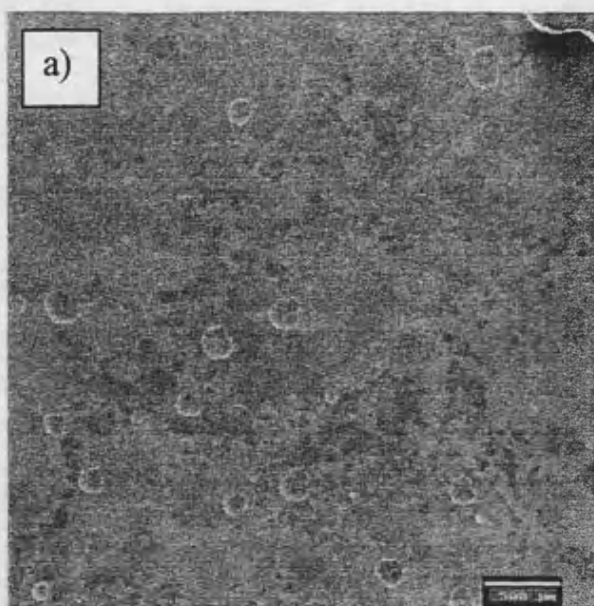
coeficiente de transferencia electrónica se calculó usando la ecuación  $\alpha_a = \frac{2.3RT}{b_a nF}$ .

$z / \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$b_a / \text{mV}$	$\alpha_a$
0	48	0.56
$1\cdot 10^{-4}$	28	1.00
$3\cdot 10^{-4}$	31	0.96
$1\cdot 10^{-3}$	36	0.83
$3\cdot 10^{-3}$	38	0.76
$1\cdot 10^{-2}$	35	0.85
$3\cdot 10^{-2}$	51	0.58
$6\cdot 10^{-2}$	53	0.61



**Fig.30** Representaciones de Tafel a diferentes concentraciones de clorhidrato de fenformina. El barrido de potenciales se realiza entre -0.75 y 0.05 V. E/V vs. Ag/AgCl/ KCl saturado. La composición de las disoluciones es 0.245 M  $\text{K}_2\text{SO}_4$  + x M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (pH=3.0) + (0.1-z) M KCl + z M clorhidrato de fenformina. T= 298 K.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIONES



**Fig. 29** Imágenes SEM de las superficies de níquel después del picado. (a)  $0.245 \text{ M K}_2\text{SO}_4 + x \text{ M H}_2\text{SO}_4 (\text{pH}=3.0) + 0.1 \text{ M KCl}$ . (b)  $0.245 \text{ M K}_2\text{SO}_4 + x \text{ M H}_2\text{SO}_4 (\text{pH}=3.0) + 0.09 \text{ M KCl} + 0.01 \text{ M clorhidrato de fenformina}$ .

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

La espectroscopia de impedancia electroquímica nos permite el cálculo de la resistencia de transferencia de carga,  $R_{ct}$ , de la capacidad de doble capa,  $C_{dl}$ , además de proporcionar información de carácter mecanístico [154-161]. Por lo tanto, el efecto de la fenformina también fue estudiado mediante la aplicación de esta técnica.

En la zona de potenciales donde sólo tiene lugar la evolución de hidrógeno, así como al potencial de corrosión ( $\eta=0$  V) los datos experimentales de impedancia se pueden ajustar a un circuito constituido por la resistencia no compensada,  $R_u$ , en serie con la combinación en paralelo de un CPE y una resistencia, asociados a la capacidad de doble capa y la resistencia de transferencia de carga, respectivamente. En este circuito, la resistencia de polarización,  $R_p$ , coincide con la resistencia de transferencia de carga,  $R_{ct}$ .

La resistencia de transferencia de carga a  $\eta= -0.7$  V disminuye ligeramente con la adición de fenformina. Esto está de acuerdo con su adsorción en la superficie del níquel a estos potenciales, ya que el par de electrones localizados sobre el nitrógeno situado entre los grupos guanidínicos favorece la reducción de los iones hidrógeno, tal y como ocurre en electrodos de mercurio [153]. También, la capacidad de doble capa, evaluada a partir de las medidas de impedancia en la zona de sobrepotenciales catódicos, pasa de un valor de  $16\pm 2$   $\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$  cuando la disolución no contiene fenformina a otro de  $24\pm 2$   $\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$  en las disoluciones donde sí está presente esta sal orgánica, lo que confirma la adsorción específica de la forma monoprotonada en esta zona de potenciales.

En la zona de potenciales donde tiene lugar la electrodisolución activa del níquel los diagramas de impedancia ( $\eta= 50$  mV) muestran que, sólo a la concentración más baja de fenformina, el espectro de impedancias es cualitativamente igual al que se emplea cuando no ésta no está presente (Fig. 32 a-b). El circuito equivalente utilizado es el que se representa en la figura 8, que contiene dos lazos capacitivos y otros dos inductivos [162]. A concentraciones de fenformina más elevadas, el circuito equivalente se reduce a:

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

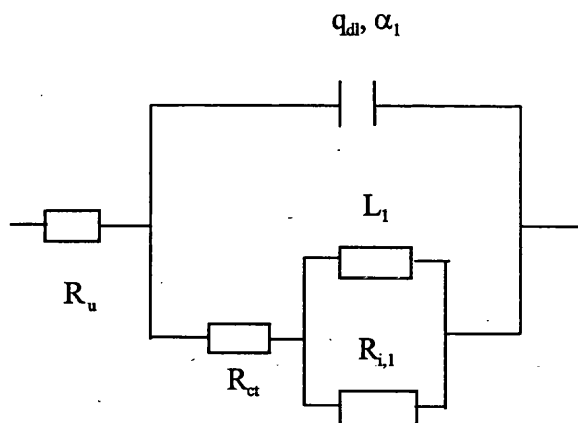


Fig. 31. Circuito equivalente empleado en la disolución del níquel en un medio  $0.245 \text{ M K}_2\text{SO}_4 + 5 \cdot 10^{-3} \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0.1 \text{ M KCl} + z \text{ M}$  de clorhidrato de fenformina, para  $x > 1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ .  $T = 298 \text{ K}$

El significado físico de estos parámetros es el mismo que en el circuito equivalente de la figura 8. Los lazos capacitivo e inductivo que aparecen a frecuencias menores que 100 mHz, presentes cuando la electrodisolución se produce en ausencia de fenformina (Fig.32a), y que permanecían a la concentración más baja de la misma (Fig.32b), ya no se observan. En estos casos, sólo se registran claramente un capacitivo y un inductivo (Fig.32 c-d).

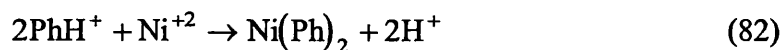
A los sobrepotenciales  $\eta = 25 \text{ mV}$  y  $\eta = 50 \text{ mV}$ , donde se produce la disolución del níquel a su forma metálica, la dependencia de la resistencia de transferencia de carga,  $R_{ct}$ , con la concentración de fenformina es similar a la de las pendientes anódicas de Tafel,  $b_a$  (tablas 9 y 10). Estos valores disminuyen primero hasta un valor mínimo a la concentración más baja de fenformina, y a partir de ahí comienzan a subir con las sucesivas adiciones de la misma. En estas condiciones el efecto inhibitor aparece a concentraciones relativamente altas.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

**Tabla 10.** Resistencia de transferencia de carga,  $R_{ct}$ , obtenida mediante impedancia a varios sobrepotenciales ( $\eta$ ) y diferentes concentraciones de clorhidrato de fenformina en medio 0.245 M  $K_2SO_4$  + x M  $H_2SO_4$  (pH=3.0) + (0.1-z) KCl + z M clorhidrato de fenformina. T =298 K. Las medidas de  $R_{ct}$  están expresadas en ( $\Omega.cm^{-2}$ ).

$\eta/mV$	-700	-500	-300	0	25	50
0	300	1550	9500	13420	1350	300
$1 \cdot 10^{-4}$	200	1350	8800	5410	800	145
$3 \cdot 10^{-4}$	190	950	11200	6190	950	185
$3 \cdot 10^{-3}$	180	1100	11350	5950	900	170
$1 \cdot 10^{-2}$	170	1300	13900	7270	850	200
$3 \cdot 10^{-2}$	170	1900	11200	4590	1250	350
$6 \cdot 10^{-2}$	130	1450	-	6840	1550	725

El mecanismo de acción de la fenformina se interpreta en base a la formación de un complejo de Ni(II) /PhH<sup>+</sup> a través de la siguiente reacción:



Esta reacción produce un descenso del pH cerca del electrodo, lo que explica el desplazamiento hacia potenciales más positivos del potencial de equilibrio o de corriente cero,  $E_{eq}$  (tabla 8), y también el aumento de la descarga de hidrógeno en el barrido catódico (Fig.28). De acuerdo con el mecanismo referenciado en la bibliografía para explicar la reducción de la capa pasiva [38], la altura del pico III es independiente del pH. Puesto que la fenformina no altera dicho mecanismo, como se aclaró anteriormente, el incremento de  $I_{pIII}$  debe ser atribuido a una más intensa descarga de hidrógeno, como consecuencia de una mayor concentración de protones producidos en la reacción de complejación del níquel por la fenformina.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

La complejación del  $\text{Ni}^{+2}$  favorece la disolución del electrodo de níquel, lo que explicaría el descenso observado en el valor de la resistencia de transferencia de carga. Sin embargo, el complejo de  $\text{Ni}(\text{Ph})_2$  es sólo parcialmente soluble en disoluciones acuosas por lo que puede precipitar sobre el electrodo bloqueando su superficie mecánicamente.

El mecanismo propuesto es consistente con el progresivo incremento de la pendiente anódica de Tafel después de la brusca caída inicial a la menor concentración de fenformina, así como con la variación de la resistencia de transferencia de carga.

**Tabla 11.** Parámetros de impedancia obtenidos por ajuste de los datos experimentales de impedancia a  $\eta = 25$  mV al circuito equivalente de la Fig.31  $0.245 \text{ M K}_2\text{SO}_4 + x \text{ M H}_2\text{SO}_4$  ( $\text{pH}=3.0$ ) +  $(0.1-z) \text{ KCl} + z \text{ M}$  clorhidrato de fenformina. Medidas referidas a  $1 \text{ cm}^2$ .  $T=298 \text{ K}$ .  $\eta = +0.25 \text{ V}$ .  $R_p$  es la resistencia de polarización ( $R_p = R_{ct} - R_{i,1}$ ).



$z / \text{mol.L}^{-1}$	$R_a / \Omega$	$10^5 C_{dl} / \mu\text{F}$	$\alpha_1$	$R_p / \Omega$	$R_i / \Omega$	$L / \text{H}$	$-\alpha_2$
0	7.2	1.5	0.84	1015	374	304	0.78
$1 \cdot 10^{-4}$	6.3	2.5	0.87	388	577	1284	0.72
$1 \cdot 10^{-2}$	6.6	1.9	0.90	458	408	631	0.70
$3 \cdot 10^{-2}$	7.7	1.6	0.88	913	408	770	0.84
$6 \cdot 10^{-2}$	7.6	1.8	0.89	1160	378	1027	0.83

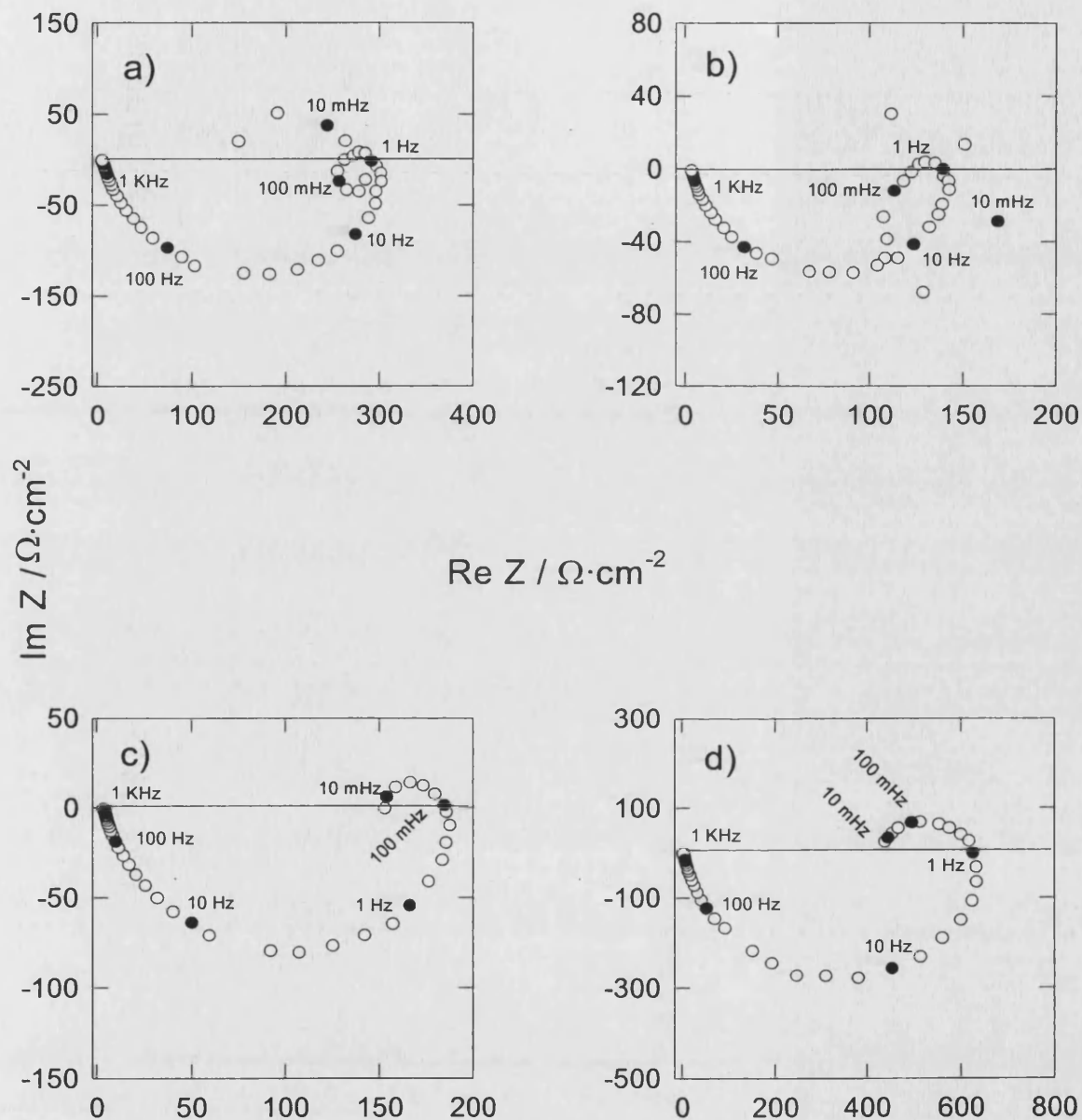
Los valores de los parámetros  $L_1$  y  $R_{i,1}$  calculados del ajuste al circuito equivalente de la figura 31 de los datos obtenidos a  $\eta=25$  mV dan una idea cualitativa del efecto de la fenformina (tabla 11). A bajas concentraciones de moléculas adsorbidas en la superficie, su carga positiva y su poder complejante causan un ligero incremento de la disolución del níquel, que se manifiesta en un descenso de la resistencia de polarización,  $R_p$ . Pero a mayores concentraciones la formación de una capa barrera de  $\text{Ni}(\text{Ph})_2$  reduce la velocidad del proceso de disolución. Estos cambios superficiales también afectan a valor de  $L_1$ , relacionado con la presencia de especies intermedias. Sin embargo, su significado es menos

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

claro que el de la resistencia de polarización, ya que el valor de la misma está fuertemente afectado por los métodos temporales y espaciales de medida de la impedancia.

Estos resultados demuestran que la fenformina posee propiedades inhibitoras de carácter secundario (se da a través de uno de sus productos), lo que unido al ascenso del pH produce un efecto sinérgico que le proporciona una eficiencia inhibitora global bastante considerable. Estos resultados también sugieren que la fenformina presenta propiedades interesantes para su aplicación en tratamiento de superficies, como en el electro-polishing.

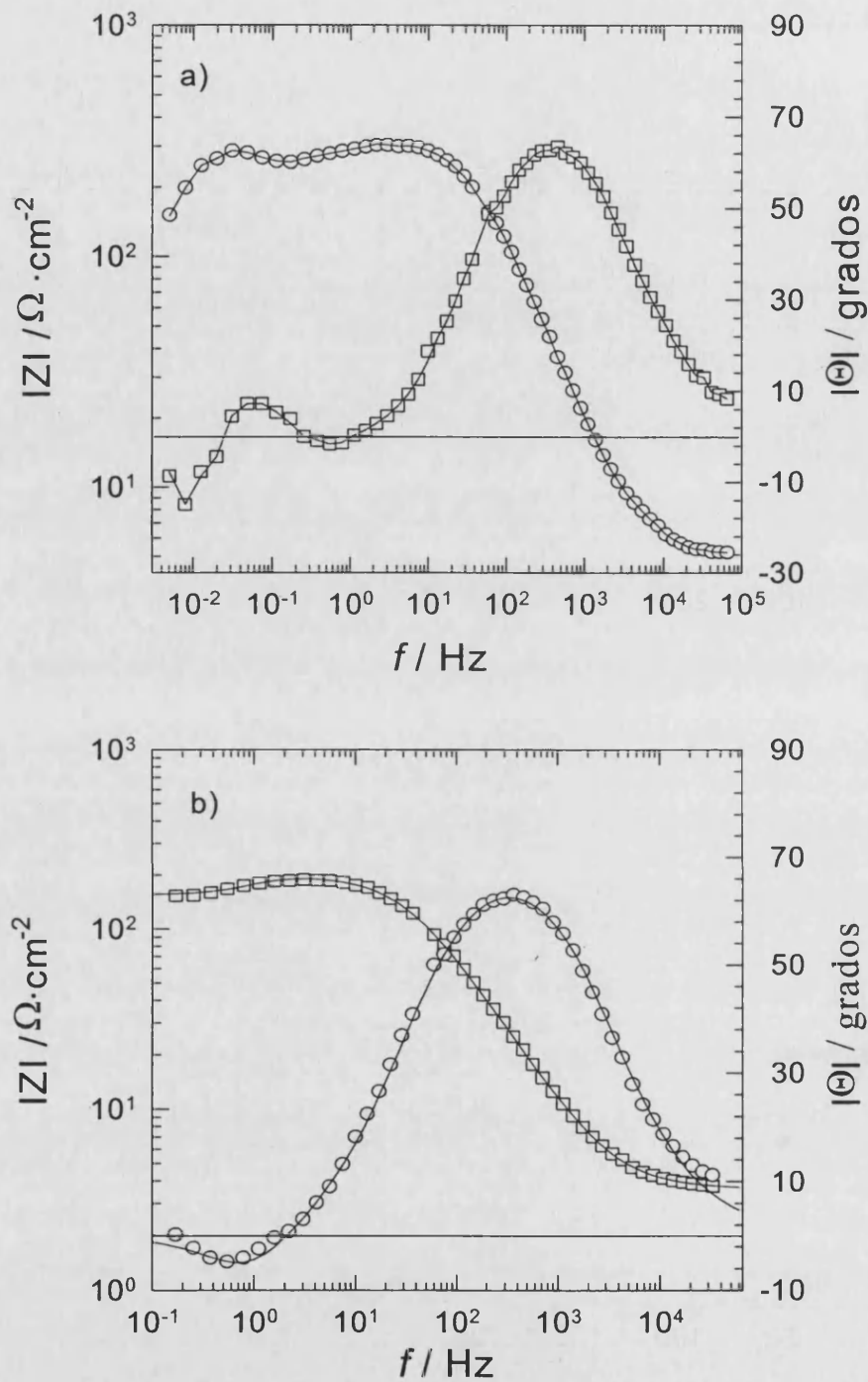
### 3. RESULTADOS Y DISCUSIONES



**Fig.32** Superposición de las medidas experimentales del módulo, (o) y la fase (●) de la impedancia con los resultantes de la simulación (-) representadas frente al logaritmo de la frecuencia (Diagramas de Bode) obtenidas al sobre-potencial  $\eta = +50$  mV. pH= 3.0 en todas las disoluciones. T= 298 K. (a)  $0.245 \text{ M K}_2\text{SO}_4 + x \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0.1 \text{ M KCl}$ . (b)  $0.245 \text{ M K}_2\text{SO}_4 + x \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0.09 \text{ M KCl} + 0.01 \text{ M clorhidrato de fenformina}$ .



### 3. RESULTADOS Y DISCUSIONES



**Fig. 33** Diagramas de Bode de níquel policristalino en medio (a) 0.245 M  $K_2SO_4 + x$  M  $H_2SO_4 + 0.1$  M KCl. (b) 0.245 M  $K_2SO_4 + x$  M  $H_2SO_4 + 0.09$  M KCl + 0.01 M clorhidrato de fenformina obtenidas al sobre-potencial  $\eta = +50$  mV.  $T = 298$  K. El pH de todas las disoluciones es igual a 3.0. (□) y (○) son los puntos experimentales del módulo y la fase de la impedancia, respectivamente. Las líneas continuas se corresponden con las curvas de simulación obtenidas a partir de los *circuitos equivalentes* de las Fig.8 y 31, respectivamente.



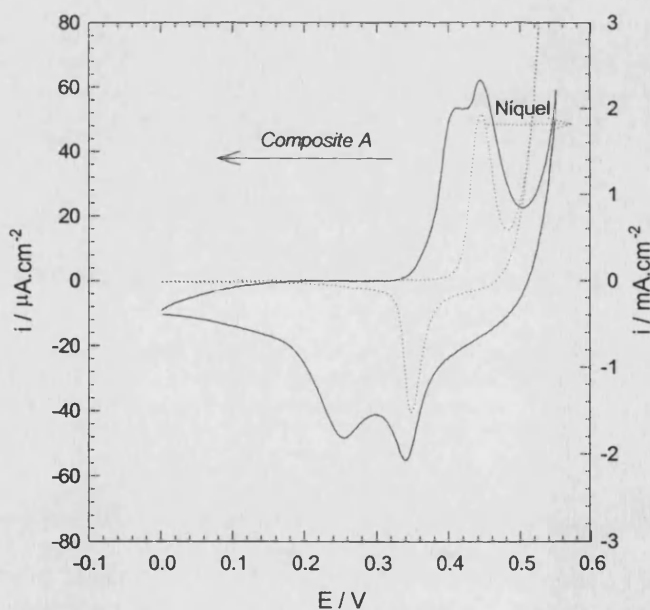
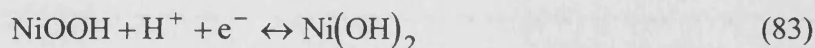
### *3.2 Caracterización de las Capas pasivas de Níquel y de los Composite Ni/Resina epoxídica.*



### 3.2.1 Estudio Comparativo de las Capas Pasivas Generadas sobre Níquel y sobre Composite de Ni/ Resina epoxídica en Medio KOH 1M.

En este apartado se estudian las propiedades de las capas pasivas de hidróxido de níquel que son sido generadas según el *método I*, descrito en el apartado 2.2.5, utilizando electrodos de níquel policristalino y de composite Ni-epoxi (*composites A y B*).

Antes de comenzar la serie de impedancias las capas de hidróxido son caracterizadas voltamperométricamente (Fig. 34 y 35). El rango de potenciales seleccionado es aquél donde tienen lugar los procesos de oxidación y reducción descritos en la reacción:

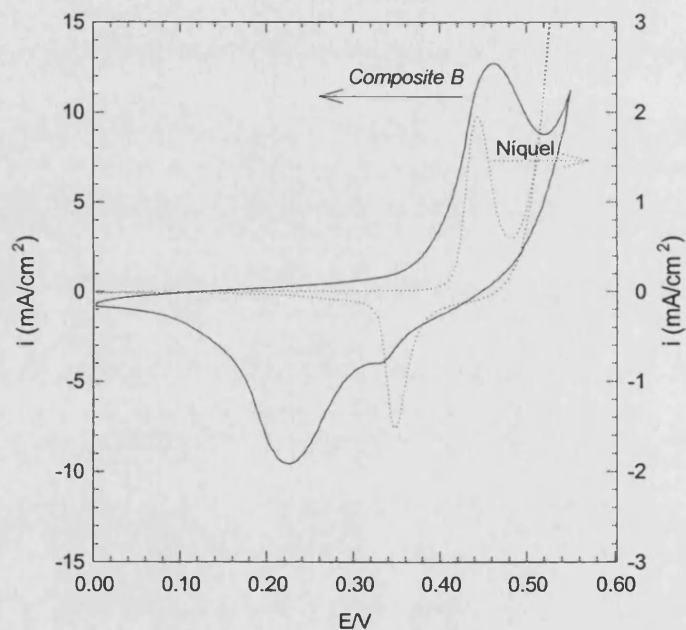


**Fig. 34.** Voltamperogramas de hidróxido de níquel generado sobre un electrodo de (—) *Composite A* y (·····) níquel policristalino ciclando entre 0 V y 0.5 V en una disolución 1 M KOH a  $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  durante 5 horas. E/V vs. Ag/AgCl/KCl sat. T= 298 K.

El hidróxido de níquel generado en la superficie del electrodo de níquel policristalino muestra un solo par redox a (443 mV, 340 mV). Este par redox se atribuye a

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

los procesos de oxidación y reducción  $\beta\text{-Ni(OH)}_2 \leftrightarrow \beta\text{-NiOOH}$  [7,73,92,93]. La carga necesaria para la transformación del NiOOH en Ni(OH)<sub>2</sub> es de  $1.5 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$ . El par redox que aparece a (443 mV, 340 mV) en el voltamperograma del *composite A*/ Ni(OH)<sub>2</sub> se superpone con el obtenido en el electrodo de Ni/Ni(OH)<sub>2</sub>, y también se asocia a las formas  $\beta$  del hidróxido y del oxi-hidróxido. El otro par redox, situado a (410 mV, 254 mV) está relacionado con el proceso redox  $\alpha\text{-Ni(OH)}_2 \leftrightarrow \gamma_1\text{-NiOOH}$  [7,73,92,93]. La carga catódica, incluyendo ambos picos, es de  $0.25 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$ .



**Fig. 35.** Voltamperogramas de hidróxido de níquel generado sobre un electrodo de (—) *Composite B* y (·····) níquel policristalino ciclando entre 0 V y 0.5 V en una disolución 1 M KOH a  $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  durante 5 horas.  $E/V$  vs. Ag/AgCl/KCl sat.  $T= 298 \text{ K}$ .

Cuando se emplea *composite B* como electrodo, el barrido anódico exhibe un solo pico centrado a 462 mV. La heterogeneidad de la superficie puede ser responsable de la gran anchura de pico observada, pero no explica el valor del potencial de pico ni el de potencial de corriente cero. Este pico probablemente incluye los procesos de oxidación de

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

las formas  $\alpha$  y  $\beta$  del hidróxido de níquel hasta los oxi-hidróxidos  $\gamma_1$  y  $\beta$  respectivamente, y una ulterior oxidación hasta las formas  $\gamma_2$  y  $\gamma_3$  del oxi-hidróxido, más estables [103-105]. El barrido catódico consta de un pico bien definido a 225 mV y de un hombro alrededor de los 335 mV, que se relacionan con la reducción de las especies formadas en el barrido positivo de potenciales, resultando una carga de  $31 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$ . De acuerdo con el esquema de Barnard y Randell empleado con electrodos de Ni/  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , la presencia de las especies  $\gamma_2$ -NiOOH y  $\gamma_3$ -NiOOH es consistente con el desplazamiento del pico catódico a 225 mV respecto al obtenido con el *composite A/ Ni(OH)<sub>2</sub>* (254 mV).

El área geométrica ha sido utilizada en el cálculo de las cargas catódicas, pero como se verá a continuación, el área geométrica no se corresponde con la superficie efectiva real debido a la porosidad, la rugosidad de la superficie, etc. La porosidad de los electrodos *composite/ Ni(OH)<sub>2</sub>* puede ser evaluada de acuerdo con el procedimiento descrito en el apartado 2.2.5, analizando la dependencia de la carga catódica con la velocidad de barrido de los voltamperogramas. La carga catódica es la utilizada, en vez de la anódica, con el fin de evitar la contribución del proceso de formación de oxígeno que tiene lugar a potenciales sólo ligeramente más positivos que la oxidación del  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  a NiOOH. Esta dependencia es atribuida a dificultades para el intercambio protónico en los denominados sitios internos: poros, límites de grano, cracks, etc [163]. A bajas velocidades se favorece la penetración del electrolito dentro del material, aumentando la cantidad de sitios internos accesibles, y con ellos, el área activa. A velocidades altas sólo las zonas externas, más accesibles [164], son susceptibles de oxidarse y reducirse durante el barrido de potenciales. En la figura 36 se ilustra el caso del *composite B/ Ni(OH)<sub>2</sub>*. La carga externa es de  $11 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$ , mientras que la carga total ( $Q_{\text{tot}}$ ) se calcula en  $60.5 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$ , de las cuáles resulta una porosidad de 0.82. Cuando el tiempo de ciclado sólo fue de 2 horas la carga externa fue de  $9 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$ , y la

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

carga total de  $54 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$ , manteniéndose la porosidad en 0.82. Este procedimiento también puede ser aplicado con el *composite A*/  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ . En este caso, la carga catódica alcanzó un valor constante a la velocidad de barrido de  $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . Los valores de carga externa y de carga total obtenidos para este sistema fueron de  $10.5 \text{ }\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$  y  $42 \text{ }\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$  respectivamente, calculándose la porosidad en 0.75.

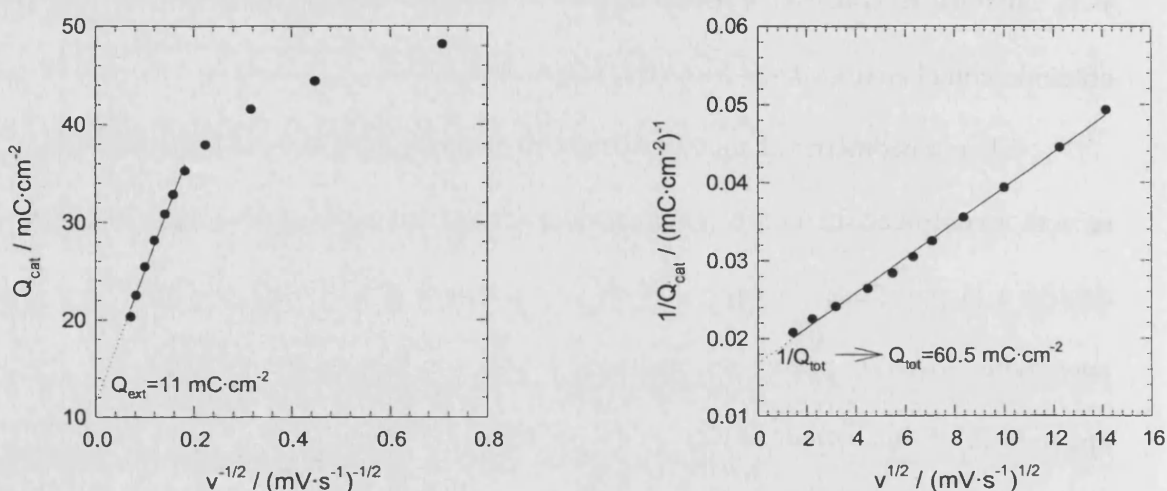


Fig. 36. Dependencia de la carga catódica con la velocidad de barrido para una capa de hidróxido de níquel generada sobre *composite B* ciclando entre 0 y 0.5 V a  $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  durante 2 horas en una disolución 1 M KOH. a) Determinación de la carga externa,  $Q_{\text{ext}}$ , y b) carga catódica total,  $Q_{\text{tot}}$ .

La relación entre las cargas catódicas totales de los tres sistemas descritos, habiéndose completado las cinco horas de ciclado, es de: 40 *composite B*: 1 níquel : 1/6 *composite A*. El elevado valor de  $Q_{\text{tot}}$  encontrado en el *composite B* se asocia a su gran superficie activa, debida principalmente a la porosidad. Pero estos resultados apuntan a que la porosidad no es, probablemente, la única causa de la gran diferencia en las superficies activas de los dos composites. Las imágenes obtenidas con el microscopio electrónico (Fig. 11 y 12) muestran que en el *composite A* hay una mayor proporción de resina epoxi alrededor de los agregados de níquel. De acuerdo con lo ya dicho en el apartado 3.1.2, esto

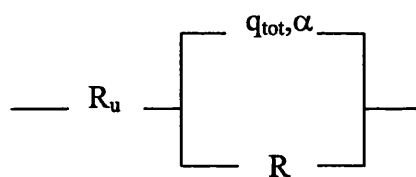
### 3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

reduce la cantidad de partículas de níquel en contacto con el electrolito, lo que conlleva una notable disminución de la superficie activa del electrodo.

También se observa en los voltamperogramas que el crecimiento del hidróxido de níquel en los electrodos *composite* favorece la presencia de la forma alfa del mismo. Esta estructura menos cristalina del hidróxido de níquel consiste en pequeños cristalitos con forma de aguja que probablemente se encuentran en el interior de los poros, donde su recombinación y posterior transformación en una estructura tipo  $\beta$  más estable, caracterizada como cristales mucho más grandes, puede encontrar dificultades estéricas. También, un pH menos básico, como consecuencia de una difusión restringida de los  $\text{OH}^-$ , favorecería la estabilización de una estructura de tipo alfa en el interior de los poros.

Una vez caracterizadas voltamperométricamente, se procede al estudio de las películas pasivantes mediante la técnica de impedancia electroquímica, en el rango de potenciales donde se mantiene estable el hidróxido.

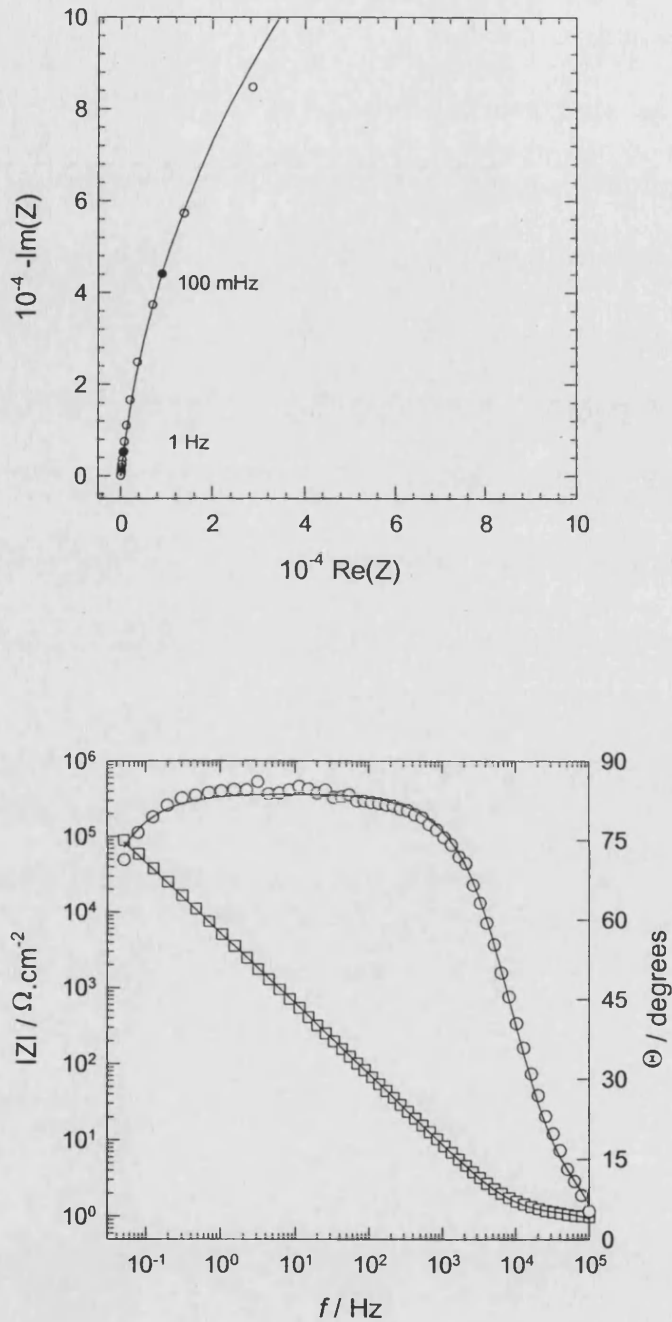
El circuito equivalente utilizado para simular la respuesta de impedancia de la capa pasiva generada sobre la superficie del electrodo de níquel policristalino, Ni/ Ni(OH)<sub>2</sub>, es el descrito en la figura 37:



**Fig. 37.** *Circuito equivalente I*, empleado para simular la respuesta de impedancia del sistema níquel policristalino/Ni(OH)<sub>2</sub>/ KOH 1 M



### 3. RESULTADOS Y DISCUSIONES



**Fig. 38.** Espectro de impedancias obtenido a  $E = -0.25$  V con  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  generado sobre un electrodo de níquel policristalino ciclando entre 0 y 0.5 V durante 5 horas a  $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  en una disolución 1 M KOH y dejando después el electrodo en la misma disolución durante 15 horas al potencial de celda libre.  $T = 298$  K.

- Diagramas de Nyquist. (O) son los puntos experimentales, y en línea continua se representa la curva de simulación obtenida aplicando el circuito equivalente de la figura 37.
- Diagramas de Bode. ( $\square$ ) y (O) son los puntos experimentales del módulo y la fase, respectivamente. Las líneas continuas se corresponden con las curvas de simulación obtenidas aplicando el circuito equivalente de la figura 37.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

Las figuras 38a y 38b son el ejemplo gráfico del ajuste de los datos experimentales obtenidos a  $E = -0.25 \text{ V}$  al *circuito equivalente I*. Este circuito es el comúnmente utilizado por otros autores en similares condiciones experimentales [7,87,165,166], y es válido en todo el rango de potenciales del estudio.  $R_u$  es la resistencia no compensada debido a la caída óhmica que se produce en los contactos, en el seno del electrodo de trabajo y en el tramo de la disolución entre los electrodos de referencia y de trabajo.  $R$  es la resistencia que tiene en cuenta el paso de pequeñas corrientes debidas al movimiento de iones a través del hidróxido, y de electrones y huecos en las bandas de conducción y de valencia respectivamente.

**Tabla 12.** Resultados del ajuste de los datos experimentales de impedancia obtenidos en el sistema Níquel policristalino/ $\text{Ni(OH)}_2$ / KOH 1 M al circuito equivalente de la figura 37.

$E / \text{mV}$	$R_u / \Omega$	$R / \Omega$	$q_{\text{tot}} / \Omega^{-1} \cdot \text{s}^\alpha$	$\alpha$
200	2.9	$1.885 \cdot 10^3$	$7.805 \cdot 10^{-3}$	0.93
125	2.9	$9.050 \cdot 10^3$	$6.859 \cdot 10^{-3}$	0.93
50	2.9	$1.164 \cdot 10^6$	$6.039 \cdot 10^{-3}$	0.93
-25	3.0	$1.257 \cdot 10^3$	$5.434 \cdot 10^{-3}$	0.92
-100	3.0	$1.384 \cdot 10^6$	$4.821 \cdot 10^{-3}$	0.92
-175	3.1	$1.676 \cdot 10^6$	$4.150 \cdot 10^{-3}$	0.93
-250	3.0	$4.750 \cdot 10^3$	$3.324 \cdot 10^{-3}$	0.93
-300	3.1	$3.078 \cdot 10^3$	$2.879 \cdot 10^{-3}$	0.93
-350	3.1	$2.300 \cdot 10^3$	$2.561 \cdot 10^{-3}$	0.94
-400	3.1	$1.855 \cdot 10^3$	$2.309 \cdot 10^{-3}$	0.94
-450	3.0	$1.235 \cdot 10^3$	$2.109 \cdot 10^{-3}$	0.94
-500	3.0	$8.824 \cdot 10^4$	$1.955 \cdot 10^{-3}$	0.94
-550	3.0	$7.953 \cdot 10^4$	$1.854 \cdot 10^{-3}$	0.94
-600	3.0	$8.755 \cdot 10^4$	$1.835 \cdot 10^{-3}$	0.94
-650	3.0	$8.387 \cdot 10^4$	$1.842 \cdot 10^{-3}$	0.94

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

Por último, el CPE ( $q_{tot}$ ,  $\alpha$ ) se atribuye a la capacidad total de la interfase film/disolución, cuya principal contribución es la capacidad de espacio carga. La dispersión con la frecuencia puede tener su origen en la rugosidad superficial, la presencia de *traps* e incluso, de fases cristalinas distintas, que pueden llegar a tener constantes de tiempo diferentes.

En la tabla 12 se muestra la variación de estos parámetros con el potencial. Los elevados valores de R implican una interfase polarizable casi totalmente, tanto iónica como electrónicamente. Primero, el valor de R aumenta hasta alcanzar un máximo a  $E = -0.175$  V. A partir de dicho máximo la resistencia R tiene una tendencia general a disminuir, observándose a potenciales más negativos que  $E = -0.1$  V el paso de una corriente neta negativa.

A los potenciales más anódicos el proceso dominante es el crecimiento del hidróxido, pero también puede darse una corriente residual debido a la formación de oxígeno, mientras que el paso de corrientes negativas puede atribuirse, primero, a la reducción de moléculas de oxígeno en la superficie del electrodo y de las partículas de  $Ni^{+3}$  en la red del hidróxido, y a potenciales más negativos, a la reducción de la capa de hidróxido y la formación de hidrógeno. En ambos casos, la resistencia está dominada por la contribución electrónica a la misma, primero mediante el movimiento de huecos (que son los portadores mayoritarios en un semiconductor de tipo P) durante el crecimiento del film, y luego por electrones (portadores minoritarios) durante la reducción del mismo.

En el caso de los electrodos *composite* es necesaria la introducción de un nuevo elemento, O, en serie con la ya conocida combinación en paralelo del CPE y la resistencia R. Este nuevo elemento está asociado a la aparición de una segunda constante de tiempo  $t_2$ , relacionada con la penetración de especies cargadas desde la disolución hacia el interior de los poros. La penetración de estas especies incrementa la cantidad de hidróxido de níquel en

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

contacto eléctrico con el seno de la disolución, que se traduce en un aumento de la superficie activa a medida que se baja la frecuencia. La impedancia asociada a este elemento está descrita en la ecuación 80.  $B$  y  $Y_0$  son los parámetros de ajuste, y están relacionados con  $R_T (= B/Y_0)$ ,  $C_V (= B \cdot Y_0)$  y la constante de tiempo  $t_2 (= B^2)$ ; donde  $R_T$  es una resistencia asociada al transporte en el interior de los poros, y  $C_V$  es la capacidad en volumen [167].

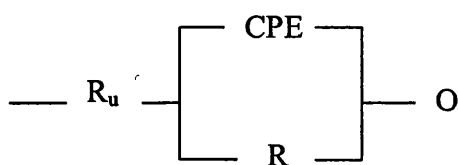


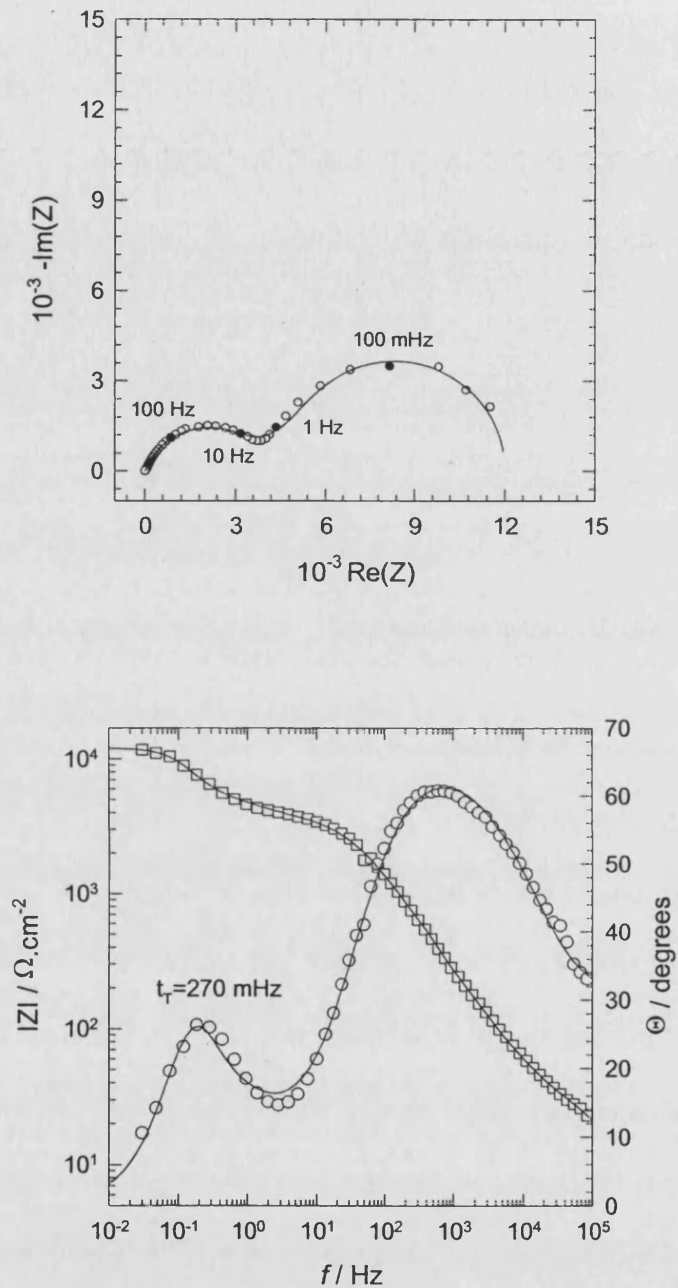
Fig. 39. Circuito equivalente II, empleado para simular la respuesta de impedancia del sistema *Composite*/Ni(OH)<sub>2</sub>/ KOH 1 M



La penetración de la señal en el interior del material no sólo se traduce en un incremento de la superficie activa, sino que lleva asociada una resistencia. Al bajar la frecuencia, la respuesta asociada al elemento  $O$  se vuelve cada vez más resistiva, evidenciando efectos finitos en el crecimiento del hidróxido hacia el interior del material. La extrapolación a frecuencias infinitamente pequeñas de la parte real de la impedancia asociada a este elemento es, precisamente,  $R_T$ .

El CPE está asociado a la interfase hidróxido/ disolución, y el significado físico de  $R$  también es el mismo que en el *circuito equivalente I*. En las tablas 13 y 14 se muestran los resultados del ajuste de los datos experimentales de impedancia en los sistemas *composite A*/ Ni(OH)<sub>2</sub> / KOH 1 M y *composite B*/ Ni(OH)<sub>2</sub> / KOH 1 M al *circuito equivalente II*. Algunos ejemplos gráficos de los ajustes a este circuito equivalente se muestran en las figuras 40 y 41 para los datos experimentales obtenidos a  $E = -0.25$  V y  $E = -0.45$  V empleando *composite A* y *composite B* como electrodos, respectivamente.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIONES



**Fig. 40.** Espectro de impedancias obtenido a  $E = -0.25 \text{ V}$  con  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  generado sobre un electrodo de *composite A* ciclando entre 0 y 0.5 V durante 5 horas a  $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  en una disolución 1 M KOH y dejando después el electrodo en la misma disolución durante 15 horas al potencial de celda libre.

a) Diagramas de Nyquist. (O) son los puntos experimentales, y en línea continua se representa la de curva de simulación obtenida aplicando el circuito equivalente de la figura 39.

b) Diagramas de Bode. ( $\square$ ) y (O) son los puntos experimentales del módulo y la fase, respectivamente. Las líneas continuas se corresponden con las curvas de simulación obtenidas aplicando el circuito equivalente de la figura 39.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

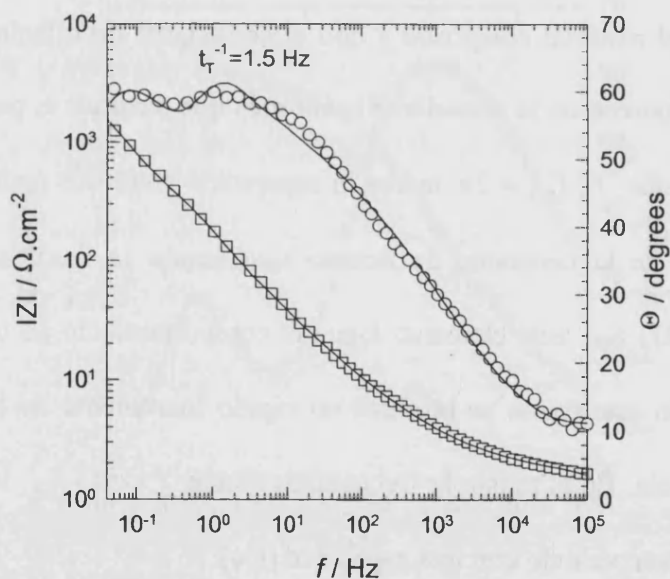
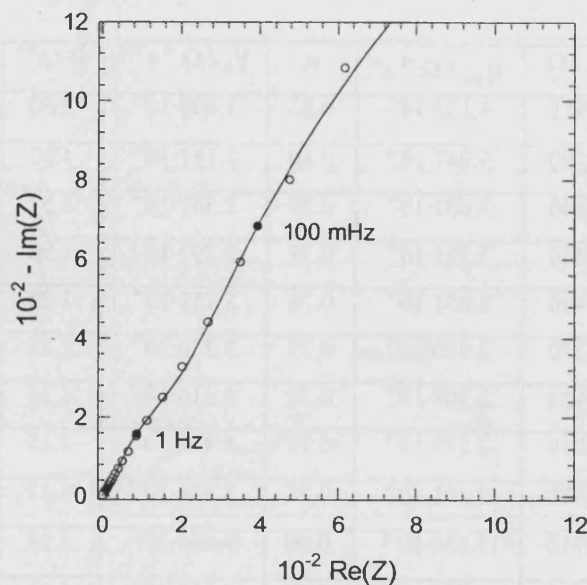
Tabla 13. Resultados del ajuste de los datos experimentales obtenidos con el *composite A* al *circuito equivalente* de la figura 39.

E / mV	R <sub>u</sub> / Ω	R / Ω	q <sub>tot</sub> / Ω <sup>-1</sup> s <sup>α</sup>	α	Y <sub>0</sub> / Ω <sup>-1</sup> s <sup>1/2</sup>	B / s <sup>1/2</sup>	R <sub>T</sub> / Ω	C <sub>V</sub> / Ω <sup>-1</sup> s
-175	49	2915	4.133·10 <sup>-6</sup>	0.83	1.699·10 <sup>-4</sup>	2.60	1510	4.42·10 <sup>-4</sup>
-250	58	3280	3.941·10 <sup>-6</sup>	0.80	2.181·10 <sup>-4</sup>	1.90	8705	4.14·10 <sup>-4</sup>
-300	67	3440	3.603·10 <sup>-6</sup>	0.79	2.597·10 <sup>-4</sup>	1.57	6040	4.08·10 <sup>-4</sup>
-350	68	3460	3.233·10 <sup>-6</sup>	0.79	2.797·10 <sup>-4</sup>	1.38	4930	3.86·10 <sup>-4</sup>
-400	75	3410	2.851·10 <sup>-6</sup>	0.78	3.115·10 <sup>-4</sup>	1.22	3915	3.80·10 <sup>-4</sup>
-450	75	3270	2.530·10 <sup>-6</sup>	0.79	3.226·10 <sup>-4</sup>	1.15	3550	3.71·10 <sup>-4</sup>
-500	73	3150	2.384·10 <sup>-6</sup>	0.79	3.213·10 <sup>-4</sup>	1.14	3550	3.66·10 <sup>-4</sup>
-550	89	3010	2.279·10 <sup>-6</sup>	0.78	3.426·10 <sup>-4</sup>	1.15	3345	3.94·10 <sup>-4</sup>
-600	84	2870	2.201·10 <sup>-6</sup>	0.78	3.536·10 <sup>-4</sup>	1.17	3315	4.14·10 <sup>-4</sup>
-675	87	2710	1.866·10 <sup>-6</sup>	0.80	3.669·10 <sup>-4</sup>	1.23	3350	4.51·10 <sup>-4</sup>
-0.75	89	2640	1.945·10 <sup>-6</sup>	0.79	4.128·10 <sup>-4</sup>	1.41	3420	5.82·10 <sup>-4</sup>

La constante de tiempo  $t_2$  está relacionada con el grado de penetración del hidróxido en el interior del material *composite* y con el coeficiente de difusión según una expresión igual a la que aparece en la ecuación 81, sin más que sustituir  $t_3$  por  $t_2$ . La frecuencia a la cual se cumple que  $f/f_{0,2} = 2\pi$  marca la separación entre dos regímenes distintos; siendo  $f_{0,2}$  la inversa de la constante de tiempo  $t_2$ . Cuando la frecuencia de la perturbación sinusoidal  $f \gg 2\pi f_{0,2}$  este elemento sigue el comportamiento de un Warburg de difusión semi-infinita. En este tramo se produce un rápido incremento de la superficie efectiva al bajar la frecuencia. En el rango de frecuencias donde  $f \ll 2\pi f_{0,2}$  la respuesta es la de una resistencia ( $R_T$ ) en paralelo con una capacidad ( $C_V$ ).

En el electrodo *composite B*/  $Ni(OH)_2$ , a los potenciales más positivos a los que fueron efectuadas las medidas de impedancia, el primer régimen se mantuvo en todo el rango de frecuencias. En estos casos, el elemento O se sustituye por un Warburg de difusión semi-infinita (*circuito equivalente III*). En el apartado 3.2.3 se da una interpretación física a esta modificación del circuito equivalente. Los resultados del ajuste se muestran en las tablas 14a y 14b.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIONES



**Fig. 41.** Espectro de impedancias obtenido a  $E = -0.45$  V con  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  generado sobre un electrodo de *composite B* ciclando entre 0 y 0.5 V durante 5 horas a  $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  en una disolución 1 M KOH y dejando después el electrodo en la misma disolución durante 15 horas al potencial de celda libre.

a) Diagramas de Nyquist. (O) son los puntos experimentales, y en línea continua se representa la curva de simulación obtenida aplicando el circuito equivalente de la figura 39.

b) Diagramas de Bode. ( $\square$ ) y (O) son los puntos experimentales del módulo y la fase, respectivamente. Las líneas continuas se corresponden con las curvas de simulación obtenidas aplicando el circuito equivalente de la figura 39.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

**Tabla 14a.** Resultados del ajuste de los datos experimentales obtenidos en el sistema *composite B*/ Ni(OH)<sub>2</sub>/ KOH 1 M al *circuito equivalente III* (Fig. 62).

E / mV	R <sub>u</sub> / Ω	R / Ω	q <sub>tot</sub> / Ω <sup>-1</sup> s <sup>α</sup>	α	W / Ω <sup>-1</sup> s <sup>1/2</sup>
200	4.5	2050	8.755·10 <sup>-3</sup>	0.86	1.128·10 <sup>-3</sup>
125	4.5	2650	5.381·10 <sup>-3</sup>	0.86	1.067·10 <sup>-3</sup>
50	4.5	3050	4.222·10 <sup>-3</sup>	0.87	9.603·10 <sup>-3</sup>
-25	4.5	3500	3.808·10 <sup>-3</sup>	0.87	9.089·10 <sup>-3</sup>

**Tabla 14b.** Resultados del ajuste de los datos experimentales obtenidos con el *composite B* al *circuito equivalente II* (Fig. 39).

E / mV	R <sub>u</sub> / Ω	R / Ω	q <sub>tot</sub> / Ω <sup>-1</sup> s <sup>α</sup>	α	Y <sub>0</sub> / Ω <sup>-1</sup> s <sup>1/2</sup>	B / s <sup>1/2</sup>	R <sub>T</sub> / Ω	C <sub>V</sub> / Ω <sup>-1</sup> s
-100	4.5	5360	3.261·10 <sup>-3</sup>	0.91	8.253·10 <sup>-3</sup>	1.056	128	8.72·10 <sup>-3</sup>
-175	4.5	5190	2.792·10 <sup>-3</sup>	0.89	7.542·10 <sup>-3</sup>	0.997	132	7.52·10 <sup>-3</sup>
-250	4.5	4770	2.445·10 <sup>-3</sup>	0.89	6.914·10 <sup>-3</sup>	0.886	128	6.13·10 <sup>-3</sup>
-300	4.5	5015	2.239·10 <sup>-3</sup>	0.88	6.458·10 <sup>-3</sup>	0.883	137	5.70·10 <sup>-3</sup>
-350	4.5	5410	2.154·10 <sup>-3</sup>	0.87	6.019·10 <sup>-3</sup>	0.839	139	5.05·10 <sup>-3</sup>
-400	4.5	4525	2.029·10 <sup>-3</sup>	0.87	5.569·10 <sup>-3</sup>	0.781	140	4.35·10 <sup>-3</sup>
-450	4.5	5630	2.019·10 <sup>-3</sup>	0.85	5.372·10 <sup>-3</sup>	0.821	153	4.41·10 <sup>-3</sup>
-500	4.5	5840	2.045·10 <sup>-3</sup>	0.86	5.153·10 <sup>-3</sup>	0.821	159	4.23·10 <sup>-3</sup>
-550	4.5	5490	2.081·10 <sup>-3</sup>	0.86	5.019·10 <sup>-3</sup>	0.784	156	3.93·10 <sup>-3</sup>
-600	4.5	4110	2.080·10 <sup>-3</sup>	0.87	4.903·10 <sup>-3</sup>	0.755	154	3.70·10 <sup>-3</sup>
-650	4.5	4400	2.149·10 <sup>-3</sup>	0.87	4.853·10 <sup>-3</sup>	0.776	160	3.77·10 <sup>-3</sup>

Los valores de R<sub>u</sub> en el sistema *composite B*/ Ni(OH)<sub>2</sub>/ KOH 1 M son similares a los calculados para el Ni/ Ni(OH)<sub>2</sub>/ KOH 1 M, pero son significativamente mayores cuando se usa *composite A* como electrodo. El origen está en la mayor caída óhmica que tiene lugar en el seno del *composite A* al reducirse la cantidad de partículas conductoras de níquel embebidas en la matriz aislante del polímero, lo que va acompañado de una disminución en el número de caminos de percolación.

El factor pre-exponencial de los CPE de los tres materiales cumple en un cierto rango de potenciales la ecuación de Mott-Schottky, de acuerdo con su carácter de capacidad



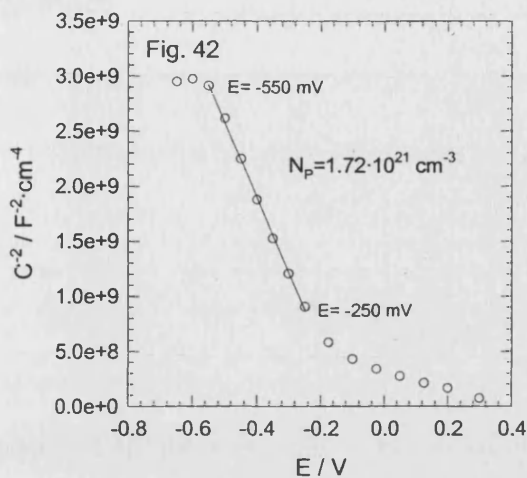
### 3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

de espacio carga. Por otra parte, dado que la capacidad depende de la superficie del capacitor, es de suponer que el valor de  $q_{tot}$  dependa de la superficie efectiva del electrodo. El valor de  $\alpha$ , mucho menor en el caso de los electrodos *composite*, se debe a la alta heterogeneidad que presenta la superficie de estos materiales en comparación con la del níquel.

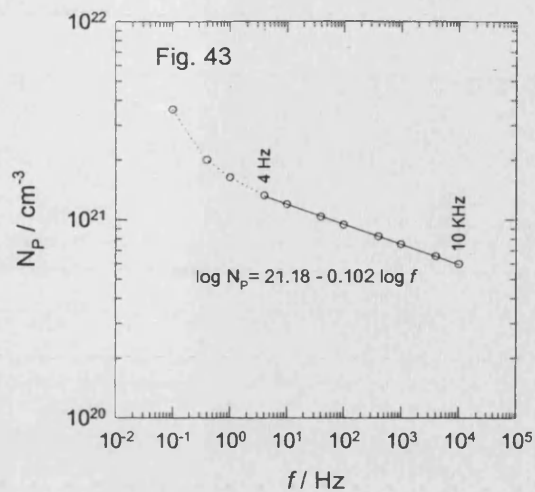
La resistencia  $R$  es inversamente proporcional a la superficie donde se produce el flujo de cargas, por lo que el valor de  $R$  está afectado por el tamaño de la superficie activa. La gran superficie activa del *composite B* en relación con el área geométrica aplicada en el cálculo de normalización explicaría los valores tan pequeños de  $R$  que aparecen en las tablas 14a y 14b. Esta misma explicación ya no es válida en la interpretación de los valores de  $R$  en el *composite A/ Ni(OH)<sub>2</sub>*, ya que la superficie activa del *composite A* es menor incluso que la del níquel. Estos resultados pueden explicarse en función de la existencia de zonas donde la capa de hidróxido es muy delgada, y por lo tanto, la resistencia es menor. La resistencia determinada mediante la técnica de impedancias no es una resistencia promedio, como ocurre en voltametría, sino que se corresponde con el valor en las zonas donde la película es más delgada y éste se hace mínimo.

Las propiedades semiconductoras de estos hidróxidos fueron analizadas a partir de los diagramas de Mott-Schottky. Un valor de  $\epsilon$  (constante dieléctrica del hidróxido de níquel) igual a 12 se ha asumido en todos los cálculos [168]. En el caso de la capa pasiva generada sobre níquel policristalino el número de portadores,  $N_p$ , es de  $1.72 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  cuando la capacidad de espacio carga que se introduce en la ecuación de Mott-Schottky se corresponde con el factor pre-exponencial del CPE (Fig. 42). Teniendo en cuenta la rugosidad superficial,  $r$ , este valor debería dividirse por  $r^2$  [80, 166].

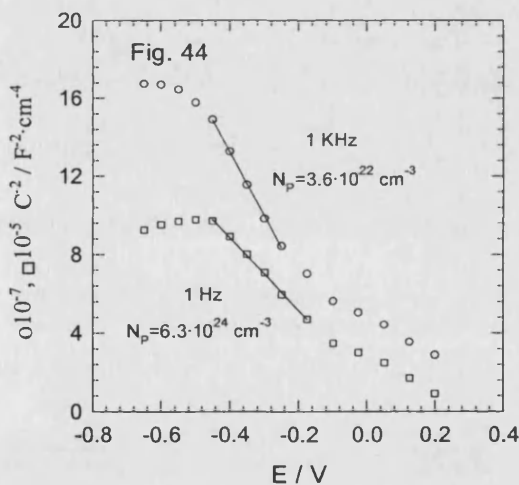
### 3. RESULTADOS Y DISCUSIONES



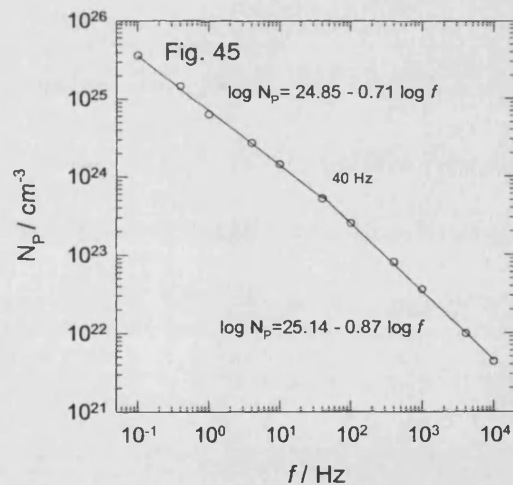
**Fig. 42.** Representación de Mott-Schottky para una capa de hidróxido de níquel generada sobre un electrodo de níquel policristalino ciclando entre 0 y 0.5 V a  $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  durante 5 horas en una disolución 1 M KOH.  $T=298 \text{ K}$  Las medidas de impedancia se realizaron variando el potencial desde 0.2 V hasta -0.65 V. Los valores de la capacidad introducidos en la ecuación de Mott-Schottky se corresponden con el factor pre-exponencial factor,  $q_{\text{tot}}$ , del CPE.



**Fig. 43.** Dependencia del valor de  $N_p$  con la frecuencia de la perturbación sinusoidal para una capa de hidróxido de níquel generada sobre un electrodo de níquel policristalino ciclando entre 0 y 0.5 V a  $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  durante 5 horas en una disolución 1 M KOH.  $T=298 \text{ K}$



**Fig. 44.** Representación de Mott-Schottky para una capa de hidróxido de níquel generada sobre un electrodo de *composite B* ciclando entre 0 y 0.5 V a  $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  durante 5 horas en una disolución 1 M KOH.  $T=298 \text{ K}$  Las medidas de impedancia se realizaron variando el potencial desde 0.2 V hasta -0.65 V. Los valores de la capacidad están calculados a partir de la parte imaginaria de la impedancia a (O)  $f=1 \text{ KHz}$  y (□)  $f=1 \text{ Hz}$ .



**Fig. 45.** Dependencia del valor de  $N_p$  con la frecuencia de la perturbación sinusoidal para una capa de hidróxido de níquel generada sobre un electrodo de *composite B* ciclando entre 0 y 0.5 V a  $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  durante 5 horas en una disolución 1 M KOH.  $T=298 \text{ K}$ .

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

La variación de  $N_p$  con la frecuencia se muestra en la figura 43, donde aparece graficado el  $\log N_p$  vs.  $\log f$ . Los valores de la capacidad de espacio carga han sido evaluados a partir de la parte imaginaria de la impedancia a través de la expresión:

$$C_{sc} = \left[ \frac{1}{2\pi f \operatorname{Im}(Z) A g} \right] \quad (84)$$

El resultado es una línea recta de pendiente  $b=0.102$  en el intervalo de frecuencias de 40 KHz a 4 Hz. A continuación se demostrará que esta dependencia tiene el mismo origen que la dispersión con la frecuencia del CPE. Considerando únicamente la parte imaginaria de la impedancia asociada un CPE se tiene que:

$$C_{sc} \approx q_{tot} (2\pi f)^{\alpha-1} \quad (85)$$

e introduciendo  $C_{sc}$  en la ecuación de Mott-Schottky se deduce una pendiente  $b = 2 - 2\alpha$  en las representaciones de  $\log N_p$  vs.  $\log f$ . La pendiente  $b=0.102$  se corresponde con un valor de  $\alpha \approx 0.95$ , que está próximo al determinado del ajuste (Tabla 12). Por lo tanto, el aumento en el valor de  $N_p$  podría ser sólo aparente, como consecuencia de un aumento de la superficie activa asociado a la rugosidad o también debido a la ionización de niveles energéticos (*traps*) con constantes de tiempo cercanas a la frecuencia de la medición o al movimiento de los propios defectos o impurezas a través de la región de espacio carga asistido por el campo eléctrico.

A frecuencias menores que  $t_1^{-1}$  (tiempo de relajación de la interfase) la dependencia más acusada de  $N_p$  con la frecuencia está relacionada con los estados superficiales. La impedancia asociada a la interfase con la disolución de la capa pasiva generada sobre níquel, una vez descontados los efectos de caída óhmica, y considerando despreciable la

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

contribución de la doble capa de Helmholtz a la capacidad interfacial total (ver apartado 1.7), es:

$$\frac{1}{Z(j\omega)} = \frac{1}{R_{SC}} + j\omega C_{SC} + \frac{1}{R_{SS} + (j\omega C_{SS})^{-1}} \quad (86)$$

Lo que determina una dependencia con la frecuencia de la capacidad total del sistema regida por la expresión:

$$C_{tot} = C_{SC} + \frac{C_{SS}}{1 + \omega^2 R_{SS}^2 C_{SS}^2} \quad (87)$$

El segundo sumando de la ecuación (87) se anula a altas frecuencias, por lo que la contribución de los estados superficiales a la capacidad global del sistema puede considerarse despreciable en dicho rango de frecuencias, pero no así a frecuencias muy bajas. Los estados superficiales son también los responsables de la aparición de un máximo en las representaciones de  $C_{SC}^{-2}$  vs. E a potenciales más catódicos que  $E = -0.55$  V (Fig.42) [165]. Una detallada interpretación física sobre la aparición de estos estados superficiales se da en el apartado 3.2.2.

La variación de la frecuencia no sólo afecta al valor de la pendiente de las representaciones de Mott-Schottky sino también al rango de potenciales donde la región de espacio carga se encuentra en su forma agotada (*depletion layer*) y al valor del potencial de banda plana ( $E_{fb}$ ). En el caso del hidróxido generado sobre níquel policristalino, el rango de potenciales donde se puede ajustar la ecuación de Mott-Schottky va desde -0.25 V hasta -0.5 V en el intervalo de frecuencias de 40 KHz a 1 Hz, de -0.25 V a -0.45 V a la frecuencia de 400 mHz, mientras que a 100 mHz va desde -0.175 V hasta sólo -0.35 V. El límite catódico se desplaza, por lo tanto, hacia potenciales menos negativos al bajar la frecuencia, de acuerdo con la relajación de los estados superficiales que se produce a bajas frecuencias.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

En el caso de los hidróxidos generados sobre ambos *composites*, la parte imaginaria de la impedancia recoge la contribución no sólo del CPE sino también del elemento de difusión, cuya dispersión con la frecuencias pasa de  $\alpha=0.5$ , en la región de altas frecuencias, a ser prácticamente nula a bajas frecuencias, cuando domina la parte resistiva. En el hidróxido generado sobre *composite B* el rango de potenciales donde se cumple la ecuación de Mott-Schottky va desde -0.25 V hasta -0.5 V en el intervalo de frecuencias de 10 KHz a 4 Hz, de -0.175 V a -0.45 V a 1 Hz, y desde -0.1 V hasta -0.35 V a 400 y 100 mHz. A frecuencias mayores que 10 KHz o menores que 100 mHz los datos no se ajustan a una representación de Mott-Schottky, o bien, ocurre en un intervalo de potenciales demasiado pequeño como para obtener una pendiente realmente significativa debido al escaso número de puntos experimentales. La figura 44 muestra los diagramas de Mott-Schottky cuando la capacidad de espacio carga de este sistema ha sido evaluada a las frecuencias de 1 KHz y 1 Hz. En la representación de  $\log N_p$  vs.  $\log f$  (Fig.45) se distinguen dos tramos con pendientes ligeramente distintas. En el tramo de altas frecuencias, que va desde 10 KHz hasta 40 Hz, se ajusta la recta  $\log N_p=25.14 -0.87 \log f$ . Una pendiente de 0.87 se corresponde con un  $\alpha$  de 0.56, lo que indica que a estas frecuencias la impedancia está dominada por el proceso de difusión. Esta variación representa, por tanto, el incremento de la superficie activa al ir bajando la frecuencia, como reflejo de la porosidad del electrodo. El segundo tramo se ajusta a la recta  $\log N_p=24.85 -0.706 \log f$ , donde la pendiente, menor que en el primero de los tramos, refleja un comportamiento algo más capacitivo. La relajación del proceso de difusión se produce a alrededor de 1.5 Hz, y su contribución a la impedancia total del sistema en todo el rango de frecuencias del estudio impide la resolución de un tramo donde la variación observada se deba solamente al CPE. De acuerdo con el valor de  $\alpha \approx 0.87 \pm 0.02$ , obtenido en el ajuste al *circuito equivalente* de la figura 39, la pendiente de dicho hipotético tramo sería de  $0.26 \pm 0.02$ .

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

La relajación de la interfase con la disolución del *composite A*/Ni(OH)<sub>2</sub> se produce a frecuencias mayores, por lo que puede observarse la línea recta  $\log N_p = 19.59 - 0.552 \log f$  en el intervalo de frecuencias de 40 KHz a 100 Hz, que se corresponde con  $\alpha \approx 0.74$ .

En la tabla 15 se muestran los valores de  $N_p$  calculados a diferentes frecuencias, así como cuando la capacidad de espacio carga fue determinada del factor pre-exponencial de los CPE\*.

**Tabla 15.** Número de portadores de carga ( $N_p$ ) cuando la capacidad de espacio carg ( $C_{SC}$ ) que se introduce en la ecuación de Mott-Schottky: 1) se calcula de la parte imaginaria de la impedancia a diferentes frecuencias. 2) \* cuando se corresponde con el factor pre-exponencial del CPE

$N_p / \text{cm}^{-3}$			
$f$	Níquel	<i>Composite B</i>	<i>Composite A</i>
40 KHz	$5.42 \cdot 10^{20}$	-	$1.12 \cdot 10^{17}$
10 KHz	$5.97 \cdot 10^{20}$	$4.33 \cdot 10^{21}$	$2.42 \cdot 10^{17}$
4 KHz	$6.54 \cdot 10^{20}$	$9.80 \cdot 10^{21}$	$3.78 \cdot 10^{17}$
1 KHz	$7.49 \cdot 10^{20}$	$3.58 \cdot 10^{22}$	$8.12 \cdot 10^{17}$
400 Hz	$8.21 \cdot 10^{20}$	$7.99 \cdot 10^{22}$	$1.48 \cdot 10^{18}$
100 Hz	$9.43 \cdot 10^{20}$	$2.53 \cdot 10^{23}$	$3.74 \cdot 10^{19}$
40 Hz	$1.03 \cdot 10^{21}$	$5.22 \cdot 10^{23}$	-
10 Hz	$1.20 \cdot 10^{21}$	$1.44 \cdot 10^{24}$	-
4 Hz	$1.33 \cdot 10^{21}$	$2.70 \cdot 10^{24}$	-
1 Hz	$1.63 \cdot 10^{21}$	$6.27 \cdot 10^{24}$	-
400 mHz	$2.00 \cdot 10^{21}$	$1.46 \cdot 10^{25}$	-
100 mHz	$3.59 \cdot 10^{21}$	$3.59 \cdot 10^{25}$	-
CPE*	$1.72 \cdot 10^{21}$	$2.35 \cdot 10^{25}$	$2.27 \cdot 10^{19}$

En la tabla 15 se observa que el número de portadores ( $N_p$ ) calculado a frecuencias inferiores a  $t_1^{-1}$ , es mayor que el obtenido cuando el valor de la capacidad de espacio carga se corresponde con el factor pre-exponencial del CPE. En este rango de frecuencias  $N_p$  ya no se corresponde con el número de defectos en la red del hidróxido, dada la capacidad de los estados superficiales de actuar como portadores de carga.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

Al igual que el espesor de la región de la doble capa difusa depende de la concentración de electrolito, el espesor de la región de espacio carga puede ser evaluado mediante la expresión:

$$L_{SC} = \sqrt{\frac{2\epsilon\epsilon_0(E_{fb} - E)}{eN_p}} \quad (88)$$

que conduce a un espesor dependiente de la concentración de portadores de carga y del potencial. La aplicación de esta ecuación conduce a un espesor de  $9.4 \text{ \AA} \sqrt{(E_{fb} - E)}$  para el níquel, y de  $0.14 \text{ \AA} \sqrt{(E_{fb} - E)}$  para el *composite B*, siendo el valor del potencial de banda plana ( $E_{fb}$ ) de  $-0.12 \text{ V}$  y  $0.08 \text{ V}$  respectivamente. El espesor de la región de espacio carga resultante en el *composite B/ Ni(OH)<sub>2</sub>* es demasiado pequeño para asumir que toda la caída de potencial se produzca en dicha región. Según ésto, la capacidad de espacio carga no seguiría un comportamiento de tipo Mott-Schottky, y no debería observarse ningún tramo lineal en las representaciones de  $C_{SC}^{-2}$  vs.  $E$  [80]. Sin embargo, la figura 44 muestra, por el contrario, un comportamiento tipo Mott-Schottky en el rango de potenciales que va desde  $-0.25 \text{ V}$  hasta  $-0.45 \text{ V}$ , similar al encontrado en el  $Ni/ Ni(OH)_2$  y el *composite A/ Ni(OH)<sub>2</sub>*. Por lo tanto, es necesario concluir que los valores de  $N_p$  y  $L_{SC}$  calculados en este caso no son verdaderos. En efecto, como ya se había adelantado, el valor de  $N_p$  es sólo aparente. Los valores de la capacidad de espacio carga deberían ser corregidos con el área real (superficie activa), que en el caso del *composite B* es mucho mayor que el área geométrica del electrodo. Asumiendo que la variación de  $N_p$  se debe únicamente a la variación del área efectiva se tiene que:

$$\frac{S_{\text{efect}}(\text{comp. B})}{S_{\text{efect}}(\text{niquel})} = \sqrt{\frac{2.35 \cdot 10^{25}}{1.72 \cdot 10^{21}}} \approx 115 \quad \text{y} \quad \frac{S_{\text{efec}}(\text{niquel})}{S_{\text{efec}}(\text{comp. A})} = \sqrt{\frac{1.72 \cdot 10^{21}}{2.27 \cdot 10^{19}}} \approx 9$$

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

obteniéndose la siguiente relación entre las superficies activas de los tres materiales: 115

*composite B*: 1 nickel:  $\frac{1}{9}$  *composite A*. Esta relación es razonablemente similar a la relación

encontrada entre las cargas catódicas totales, apoyando la hipótesis de la asociación del CPE

en ambos circuitos equivalentes a la interfase de reacción. Las diferencias encontradas se 83

no tiene por que coincidir plenamente con la interfase a potenciales más catódicos, donde

tienen lugar otras reacciones. Esto es, la relación de superficies activa determinada por datos

de voltametría ( $Q_{tot}$ ) no tiene por que coincidir exactamente con la determinada a partir de

parámetros extraídos de medidas de impedancia ( $N_P$ ). Por último, el número de defectos

puede no ser exactamente igual en los hidróxidos generados sobre níquel y sobre *composite*,

dada las diferencias estructurales entre ambos hidróxidos reflejadas en los

voltamperogramas. No obstante, el similar rango de potenciales donde se cumple la

ecuación de Mott-Schottky no parece indicar que dicha diferencia sea significativa en

comparación a la que resulta de la diferencia entre sus superficies activas. A la vista de los

resultados, la asunción de que toda la variación en  $N_P$  se debe a esta diferencia de áreas

efectivas, puede considerarse como una buena aproximación.



### 3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

#### 3.2.2 Efecto del Medio en las Propiedades de las Capas Pasivas.

En este apartado se estudia la influencia del medio en las propiedades de las capas de hidróxido de níquel generadas siguiendo el *método 1*, descrito en el apartado 2.2.5. Las capas de hidróxido fueron generadas sobre electrodos de níquel policristalino y de *composite B* en disoluciones acuosas de KOH a tres concentraciones distintas de electrolito.

Por otra parte, dado el papel activo que tiene el catión utilizado como contracarga de los OH<sup>-</sup> en los procesos de oxidación y reducción descritos en la ecuación 83, también se estudia el efecto de la sustitución del ión potasio por un catión divalente como el Ca<sup>+2</sup>. El empleo de disoluciones de hidróxido cálcico saturado es una práctica frecuente en el estudio de la corrosión en aceros para simular el medio del hormigón. Con este objetivo el pH de una de las disoluciones de KOH se hizo igual a 12.6, que es el pH de una disolución saturada de Ca(OH)<sub>2</sub> a 25°C.

Los hidróxidos obtenidos se han caracterizado voltamperométricamente antes de efectuar el estudio de impedancias. En la tabla 16 se muestran algunos de los parámetros extraídos de estos voltamperogramas, donde el níquel policristalino ha sido el substrato empleado en la generación de las capas pasivas.

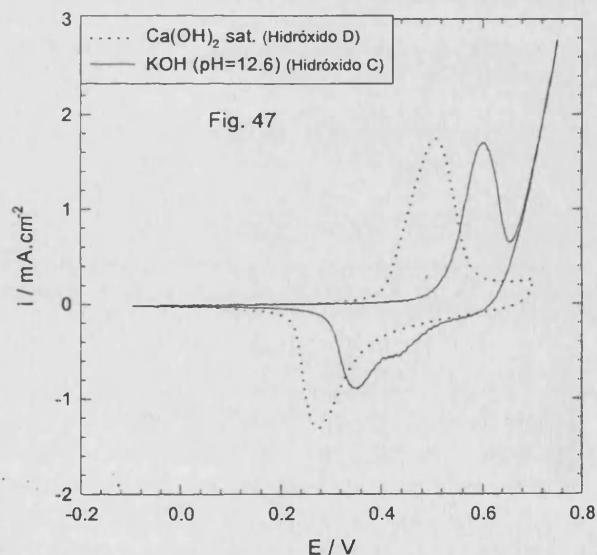
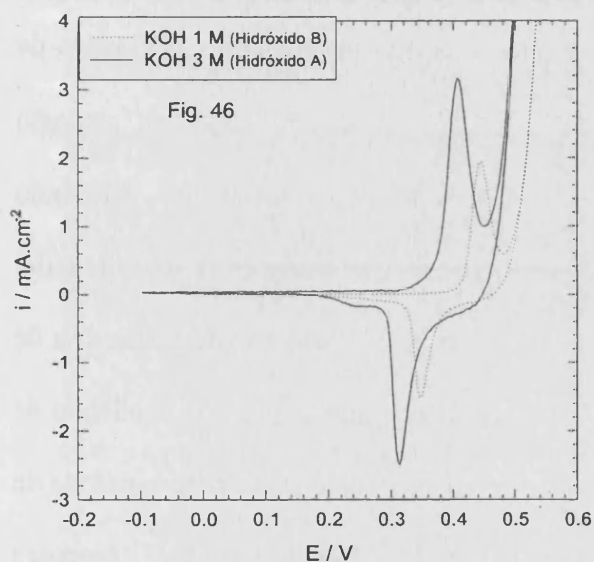
Tabla 16. Potencial de pico anódico ( $E_{p,a}$ ), catódico ( $E_{p,c}$ ) y carga catódica ( $Q_{cat}$ ) extraídos de los voltamperogramas de las figuras 46 y 47.

Hidróxido	Medio empleado	$E_{p,a}$	$E_{p,c1}$	$E_{p,c2}$	$Q_{cat} / mC \cdot cm^{-2}$
A	KOH 3 M	418 mV	320 mV	≈260 mV	2.1
B	KOH 1 M	444 mV	347 mV		1.5
C	KOH 0.043 M	604 mV	≈430 mV	353 mV	3.1
D	Ca(OH) <sub>2</sub> sat.	506 mV		275 mV	4.1

El hidróxido B sólo muestra un par rédox a (444 mV, 347 mV), que en el hidróxido A aparece desplazado a (418 mV, 320 mV) como se muestra en la figura 46. Los resultados

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

obtenidos en medio KOH 1 M (hidróxido B) ya se analizaron en el apartado 3.2.1. De acuerdo con lo dicho entonces, este par redox está relacionado con los procesos de oxidación-reducción  $\beta - \text{Ni}(\text{OH})_2 \leftrightarrow \beta - \text{NiOOH}$  [7,73,92,93]. En el hidróxido A, el pico catódico está acompañado de un pequeño hombro a potenciales algo menos positivos, asociado al proceso de reducción  $\gamma_1 - \text{NiOOH} \rightarrow \alpha - \text{Ni}(\text{OH})_2$  [7,73,92,93]. La aparición de este hombro tiene su origen en la estabilización del  $\gamma$ -oxi-hidróxido en disoluciones concentradas de KOH.



**Fig. 46.** Voltamperogramas de hidróxido de níquel generado sobre un electrodo de níquel policristalino ciclando entre -0.1 V y 0.5 V a  $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  durante 5 horas en las siguientes disoluciones: (.....) KOH 1M: Hidróxido B, (—) KOH 3M: Hidróxido A. E/V vs. Ag/AgCl/KCl sat. T=298 K.

**Fig. 47.** Voltamperogramas de hidróxido de níquel generado sobre un electrodo de níquel policristalino ciclando entre -0.1 V y 0.75 V a  $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  durante 5 horas en las siguientes disoluciones: (.....)  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  saturado: Hidróxido D, (—) KOH (pH=12.6): Hidróxido C. E/V vs. Ag/AgCl/KCl sat. T=298 K.

En el barrido catódico, el hidróxido C exhibe un hombro a aproximadamente 430 mV, asociado a las formas  $\beta$  del hidróxido y del oxi-hidróxido, y un pico a 353 mV relacionado con las estructuras  $\gamma_1$  y  $\alpha$  del oxi-hidróxido y el hidróxido respectivamente, que pasan a ser las formas mayoritarias (Fig. 47).

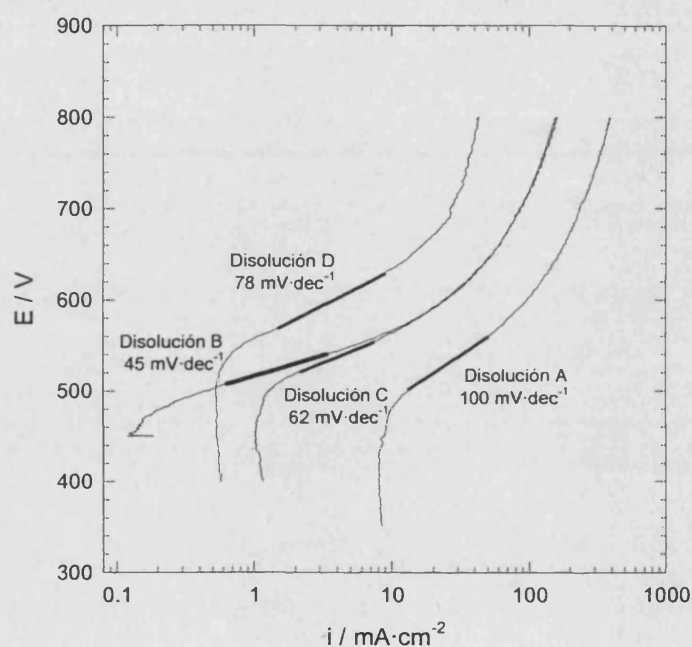
### 3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

La estructura del NiOOH condiciona el proceso de formación de oxígeno debido al diferente poder catalítico de cada una de las formas cristalinas, de tal modo que el valor de la pendiente de Tafel puede emplearse en la caracterización de la capas pasivas. En la figura 48 se muestran los diagramas de Tafel para los casos que se describen a continuación. En el hidróxido B, la asignación del único par rédox a la oxidación y reducción de la formas  $\beta$  del hidróxido y el oxi-hidróxido está apoyada experimentalmente por la obtención de una pendiente de Tafel de  $45 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$  [8]. En el caso del hidróxido C, una pendiente intermedia de  $62 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$  es consistente con la presencia de ambas fases cristalinas, manifestadas como un doblete en el barrido catódico del voltamperograma. La interpretación de la pendiente de  $100 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$  obtenida en el hidróxido A es más problemática. El origen de esta pendiente puede estar en la presencia del  $\gamma$ -NiOOH, detectado como un pequeño hombro en el barrido catódico del voltamperograma, siempre que se encuentre formando una capa externa, ya que el proceso de formación de oxígeno transcurre en la superficie del oxi-hidróxido en contacto con la disolución. En el hidróxido D el proceso de formación de oxígeno se ve notablemente inhibido (Fig. 47 y 48), caracterizándose por una pendiente de  $78 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ . El valor de esta pendiente concuerda con la observación voltamperométrica de un único par rédox a (506 mV, 275 mV), atribuido a los procesos  $\alpha - \text{Ni}(\text{OH})_2 \leftrightarrow \gamma - \text{NiOOH}$ , no observándose el hombro catódico que si aparecía en el hidróxido C (Fig. 47). De acuerdo con el esquema de asignación de picos realizado por Barnard y Randell el desplazamiento de los potenciales de pico, en relación a los que se obtienen en el hidróxido C, se atribuye a la estabilización de las formas más estables del  $\gamma$  oxi-hidróxido.

La estabilización del  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> a pH más bajos (disoluciones C y D) lleva aparejada la obtención de cargas catódicas mayores (tabla 16). En los metales comunes

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

(cobre, hierro, cobalto, níquel), el crecimiento de la película de óxido se produce por difusión del catión metálico desde la interfase metal /óxido hasta la interfase con la disolución [37]. La estructura alfa del hidróxido de níquel permite una más fácil difusión de iones a su través, favoreciendo consecuentemente el transporte del  $\text{Ni}^{+2}$  [2], y con ello la formación de películas más gruesas.

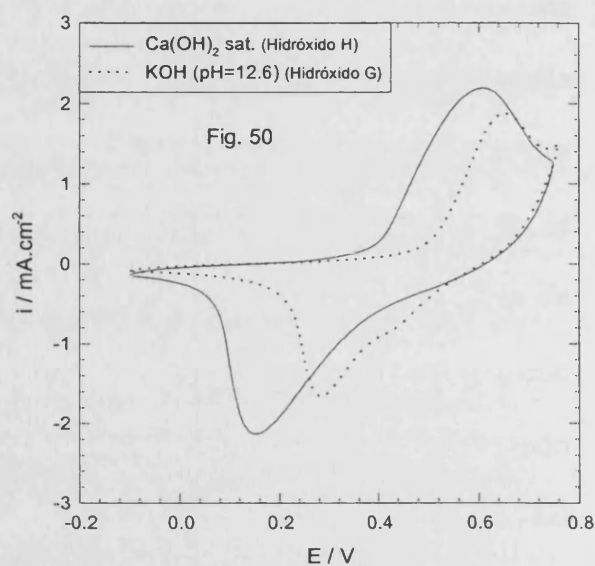
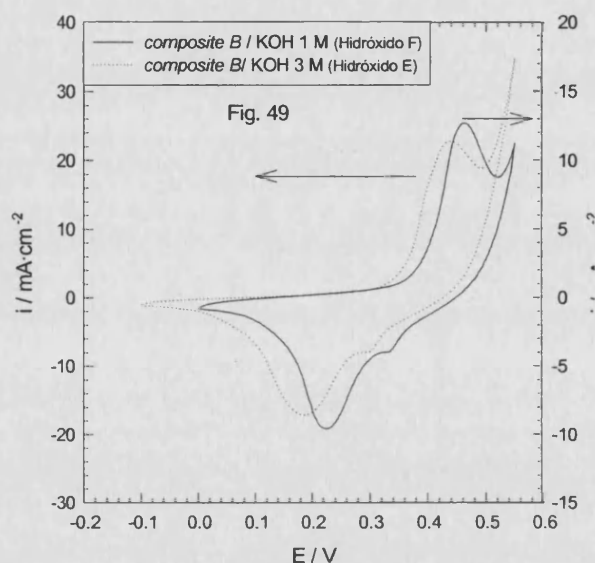


**Fig. 48.** Diagramas de Tafel para la evolución de oxígeno para los hidróxidos de níquel A-D generados sobre electrodos de níquel de en las condiciones descritas en las figuras 46 y 47. Electrodo de referencia: Ag/AgCl/KCl sat. T=298 K.

El mismo procedimiento se aplica al estudio de las capas pasivas generadas sobre *composite B*. La forma cualitativa de los voltamperogramas es la misma para los tres hidróxidos que se han generado en disoluciones de KOH (Fig.49 y 50). Sin embargo, en el hidróxido H ya no aparece el hombro en el barrido catódico del voltamperograma (Fig. 50). En la tabla 17 están tabulados los valores de potencial de pico,  $E_p$ , de la carga catódica,  $Q_{cat}$ , así como un valor aproximado del potencial al que aparece el hombro en el barrido

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

negativo de potenciales,  $E_h$ . La asignación de estos picos, así como del hombro, a las diferentes fases cristalinas del hidróxido y el oxi-hidróxido de níquel se puede realizar de forma análoga a como ya se hizo en el apartado anterior con el hidróxido generado sobre *composite B* en medio KOH 1 M.



**Fig. 49.** Voltamperogramas de hidróxido de níquel generado sobre un electrodo de *composite B* ciclando durante 5 horas a  $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , (.....) entre  $-0.1 \text{ V}$  y  $0.5 \text{ V}$  en una disolución KOH 3M: Hidróxido E, (—) entre  $0 \text{ V}$  y  $0.5 \text{ V}$  en una disolución KOH 1M: Hidróxido F. E/V vs. Ag/AgCl/KCl sat. T=298 K.

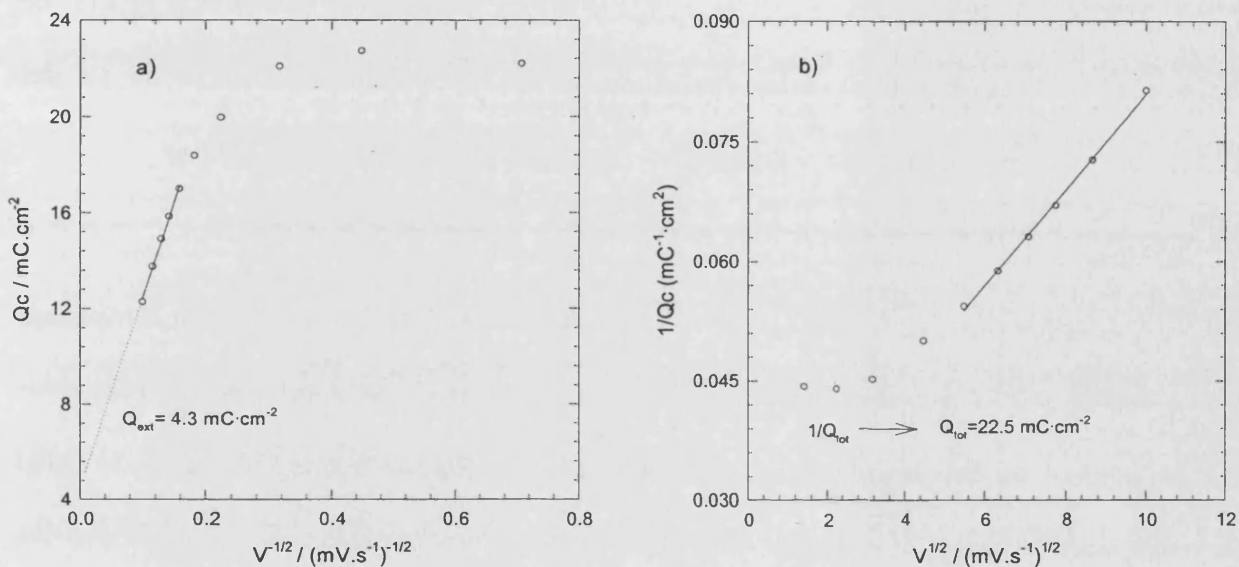
**Fig. 50.** Voltamperogramas de hidróxido de níquel generado sobre un electrodo de *composite B* ciclando durante 5 horas a  $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  entre  $-0.1 \text{ V}$  y  $0.75 \text{ V}$  (.....) en una disolución KOH (pH=12.6): Hidróxido G, (—) en una disolución  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  sat.: Hidróxido H. E/V vs. Ag/AgCl/KCl sat. T=298 K.

**Tabla 17.** Potencial de pico anódico ( $E_{p,a}$ ), catódico ( $E_{p,c}$ ), potencial del hombro catódico ( $E_{h,c}$ ), y carga catódica ( $Q_{cat}$ ) extraídos de los voltamperogramas de las figuras 49 y 50.

Hidróxido	Medio empleado	$E_{p,a}$	$E_{h,c}$	$E_{p,c}$	$Q_{cat} / \text{mC}\cdot\text{cm}^{-2}$
E	KOH 3 M	436 mV	$\approx 300 \text{ mV}$	185 mV	69
F	KOH 1 M	462 mV	$\approx 330 \text{ mV}$	225 mV	31
G	0.043 M	651 mV	$\approx 440 \text{ mV}$	285 mV	7.5
H	$\text{Ca}(\text{OH})_2$ sat.	606 mV	-	154 mV	11.3

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

De estos resultados se desprende que el crecimiento del hidróxido de níquel sobre el *composite B*, cuando se emplea KOH como electrolito, favorece la estabilización del  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> a los tres pH de estudio. Por otra parte, la sustitución del K<sup>+</sup> por el Ca<sup>+2</sup> resulta en una inhibición de las formas  $\beta$  del hidróxido y el oxi-hidróxido.



**Fig. 51.** Dependencia de la carga catódica con la velocidad de barrido para una capa de hidróxido de níquel generada sobre *composite B* ciclando entre -0.1 y 0.75 V a  $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  durante 5 horas en una disolución de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  sat.  $T=298 \text{ K}$ . a) Determinación de la carga externa,  $Q_{\text{ext}}$ , y b) carga catódica total,  $Q_{\text{tot}}$ .

Los estudios de variación de la velocidad conducen a los siguientes resultados: En el hidróxido H la carga total es de  $22.5 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$  y la carga externa de  $4.3 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$  calculándose la porosidad en 0.81 (Fig.51). En el hidróxido G la porosidad es de 0.82, con una carga total de  $10.25 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$  y una carga externa de  $1.85 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$ . En ambos casos la carga alcanza un valor constante a la velocidad de barrido de  $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . En el hidróxido F la porosidad es de 0.82, siendo la carga total de  $60.5 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$  y la carga externa  $11.0 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Cuando el tiempo de ciclado es de sólo 2 horas, la porosidad resultante en el hidróxido F es de 0.83, con una carga total de  $54 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$ , y una carga externa de  $9 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$ . En este

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

hidróxido la carga catódica no se hace constante a velocidades de barrido bajas, y la carga total tiene que ser evaluada de la intersección con el eje de ordenadas ( $\sqrt{v}$ ) de la extrapolación de la recta  $Q_{cat}^{-1}$  vs.  $\sqrt{v}$ .

La porosidad es, por lo tanto, una propiedad intrínseca del material relacionada con su morfología, que indica la proporción entre la carga almacenada en los sitios externos y en los sitios internos, manteniéndose independiente de la carga acumulada (grado de penetración del hidróxido), de la concentración del electrolito (en el rango de pH del estudio) y de la carga y tamaño del catión empleado como contracarga de los  $OH^-$ .

#### *Análisis de impedancias*

La respuesta de impedancia de los hidróxidos A, B, C y D puede simularse mediante el empleo del *circuito equivalente I*, descrito en la figura 37. El significado físico de estos parámetros ya fue descrito en el apartado anterior. En las figuras 38, 52 y 53 están representados los puntos experimentales de impedancia obtenidos a  $E = -0.25$  V con los hidróxidos B, C y D, superpuestos a sus respectivas curvas de simulación.

En primer lugar se va a analizar la variación cualitativa de los parámetros de ajuste de los hidróxidos C y D, cuyos valores se muestran en las tablas 18 y 19, respectivamente. En los dos casos la principal contribución a la resistencia no compensada ( $R_u$ ) está asociada a la caída de potencial en la disolución, como consecuencia de la menor concentración del electrolito, pudiendo despreciarse frente a ella la caída óhmica en los contactos. En estos casos el valor de  $R_u$  sí que depende del área del electrodo de trabajo, debiendo ser normalizado.

La resistencia,  $R$ , es mayor en el hidróxido D, haciéndose máxima a  $E = -0.1$  V, potencial al cuál la corriente se hace negativa. En el hidróxido C el máximo valor de  $R$  se obtiene a  $E = 0.05$  V, aunque la corriente neta ya es negativa al potencial al que se efectúa la

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

anterior medida de impedancia. El desplazamiento del máximo de la resistencia hacia potenciales más catódicos, unido a los mayores valores de R que presenta el hidróxido D indican que éste es más estable frente a los procesos de formación de hidrógeno y de reducción hasta la forma metálica que el hidróxido C. El valor de la resistencia del hidróxido D se mantiene aproximadamente constante, incluso en el rango de potenciales donde se activan los procesos de reducción en el hidróxido B y su resistencia empieza a disminuir ( tabla 12).

**Tabla 18.** Resultados del ajuste de los datos experimentales de impedancia obtenidos en el sistema Ni/ Ni(OH)<sub>2</sub>/ KOH (pH=12.6) al *circuito equivalente* de la figura 37.

E / mV	R <sub>n</sub> / Ω	R / Ω	q <sub>tot</sub> / Ω <sup>-1</sup> ·s <sup>α</sup>	α
200	25	6.58·10 <sup>3</sup>	6.266·10 <sup>-3</sup>	0.90
125	26	1.75·10 <sup>6</sup>	5.152·10 <sup>-3</sup>	0.91
50	26	4.45·10 <sup>6</sup>	4.552·10 <sup>-3</sup>	0.91
-50	26	1.43·10 <sup>6</sup>	3.719·10 <sup>-3</sup>	0.91
-100	27	5.64·10 <sup>3</sup>	3.424·10 <sup>-3</sup>	0.91
-175	27	4.62·10 <sup>3</sup>	2.842·10 <sup>-3</sup>	0.92
-250	27	3.28·10 <sup>3</sup>	2.429·10 <sup>-3</sup>	0.92
-300	28	2.57·10 <sup>3</sup>	2.171·10 <sup>-3</sup>	0.93
-350	28	1.77·10 <sup>3</sup>	2.004·10 <sup>-3</sup>	0.93
-400	28	1.03·10 <sup>3</sup>	1.898·10 <sup>-3</sup>	0.93
-450	28	6.19·10 <sup>4</sup>	1.785·10 <sup>-3</sup>	0.93
-500	28	5.39·10 <sup>4</sup>	1.705·10 <sup>-3</sup>	0.94
-550	28	5.45·10 <sup>4</sup>	1.753·10 <sup>-3</sup>	0.93
-600	28	7.43·10 <sup>4</sup>	1.767·10 <sup>-3</sup>	0.93
-675	28	2.41·10 <sup>4</sup>	1.805·10 <sup>-3</sup>	0.93
-750	28	3.25·10 <sup>4</sup>	1.917·10 <sup>-3</sup>	0.92



El cociente ( $q_{tot,D}/q_{tot,C}$ ) entre los factores pre-exponenciales de los CPE de ambos hidróxidos está próximo a la unidad, con tendencia a disminuir cuando el potencial se desplaza hacia valores catódicos. El valor absoluto de los mismos es sólo ligeramente



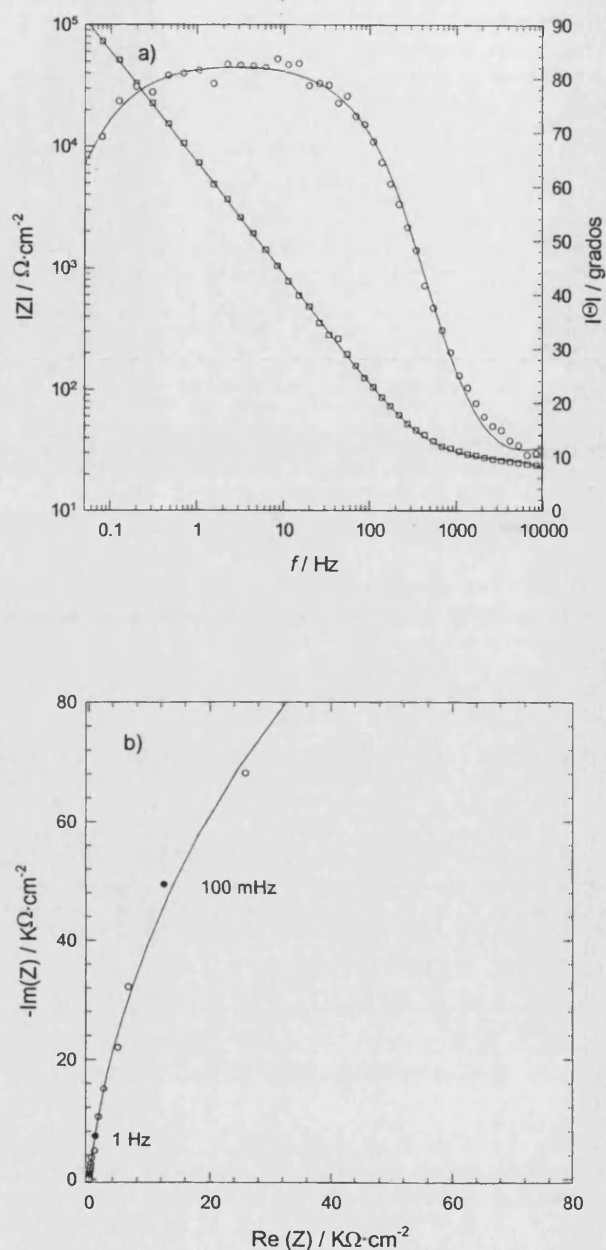
### 3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

inferior al determinado para los hidróxidos A y B, observándose la relación  $q_{tot,A} \geq q_{tot,B} > q_{tot,D} \geq q_{tot,C}$ . La variación observada es el resultado de la progresiva importancia que adquiere la contribución de la doble capa (doble capa de Helmholtz y doble capa difusa) a la capacidad total de la interfase a medida que la concentración del electrolito se hace más pequeña. Introduciendo estos valores en la ecuación de Mott-Schottky se obtiene que el número de defectos en la red de los hidróxidos A, B, C y D es de  $1.9 \cdot 10^{21}$ ,  $1.7 \cdot 10^{21}$ ,  $1.7 \cdot 10^{21}$  y  $1.2 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  respectivamente.

**Tabla 19.** Resultados del ajuste de los datos experimentales de impedancia obtenidos en el sistema Ni/Ni(OH)<sub>2</sub>/ Ca(OH)<sub>2</sub> saturado *circuito equivalente* de la figura 37.

E / mV	R <sub>u</sub> / Ω	R / Ω	q <sub>tot</sub> / Ω <sup>-1</sup> ·s <sup>α</sup>	α
200	22	1.07·10 <sup>3</sup>	7.839·10 <sup>-3</sup>	0.87
125	22	3.13·10 <sup>3</sup>	5.851·10 <sup>-3</sup>	0.88
50	23	7.25·10 <sup>3</sup>	5.042·10 <sup>-3</sup>	0.88
-25	23	1.06·10 <sup>6</sup>	4.699·10 <sup>-3</sup>	0.88
-100	23	2.74·10 <sup>6</sup>	3.828·10 <sup>-3</sup>	0.88
-175	23	1.27·10 <sup>6</sup>	3.223·10 <sup>-3</sup>	0.89
-250	23	1.06·10 <sup>6</sup>	2.646·10 <sup>-3</sup>	0.89
-300	23	1.73·10 <sup>6</sup>	2.280·10 <sup>-3</sup>	0.90
-350	23	1.40·10 <sup>6</sup>	2.047·10 <sup>-3</sup>	0.90
-400	23	1.38·10 <sup>6</sup>	1.842·10 <sup>-3</sup>	0.91
-450	23	7.82·10 <sup>3</sup>	1.726·10 <sup>-3</sup>	0.91
-500	23	6.54·10 <sup>3</sup>	1.594·10 <sup>-3</sup>	0.91
-550	23	3.50·10 <sup>3</sup>	1.538·10 <sup>-3</sup>	0.91
-600	23	4.68·10 <sup>3</sup>	1.458·10 <sup>-3</sup>	0.92
-675	24	2.81·10 <sup>3</sup>	1.411·10 <sup>-3</sup>	0.91
-750	24	2.14·10 <sup>3</sup>	1.42·10 <sup>-3</sup>	0.92

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIONES



**Fig. 52.** Espectro de impedancias obtenido a  $E = -0.25$  V con  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  generado sobre un electrodo de níquel policristalino ciclando entre  $-0.1$  V y  $0.75$  V durante 5 horas a  $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  en una disolución KOH ( $\text{pH}=12.6$ ) y dejando después el electrodo en la misma disolución durante 15 horas al potencial de celda libre. Electrodo de referencia:  $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl sat}$ .  $T=298$  K.

- c) Diagramas de Bode. ( $\square$ ) y ( $\circ$ ) son los puntos experimentales del módulo y la fase, respectivamente. Las líneas continuas se corresponden con las curvas de simulación obtenidas aplicando el circuito equivalente de la figura 37.
- d) Diagramas de Nyquist. ( $\circ$ ) son los puntos experimentales, y en línea continua se representa la curva de simulación obtenida aplicando el circuito equivalente de la figura 37.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

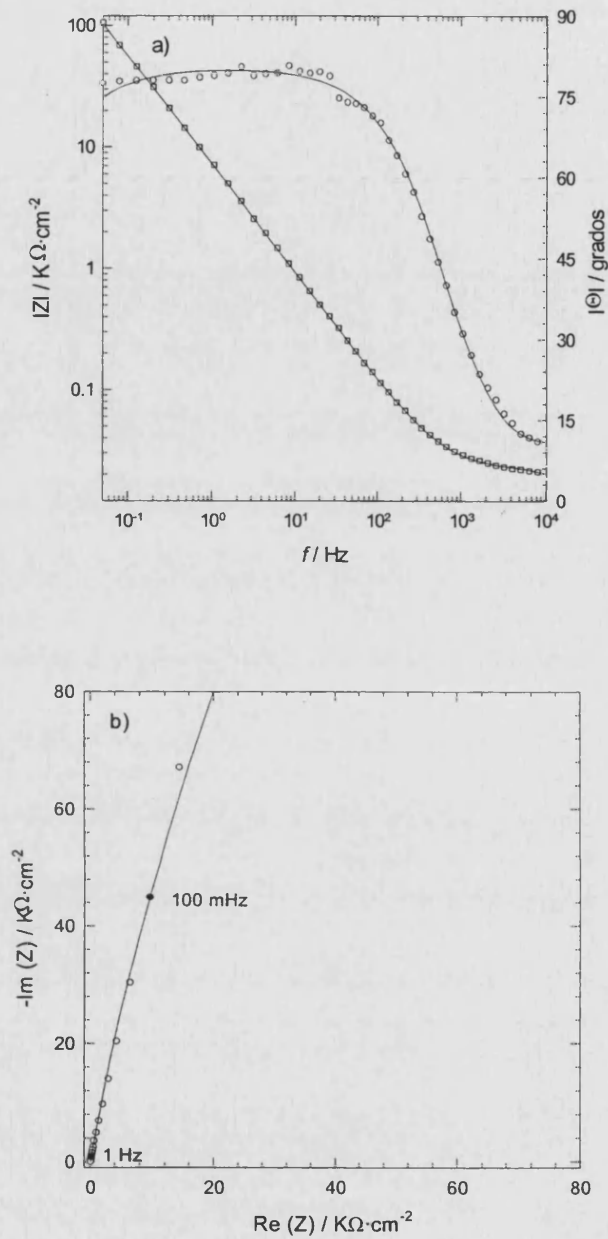
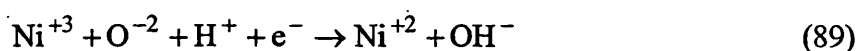


Fig. 53. Espectro de impedancias obtenido a  $E = -0.25$  V con  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  generado sobre un electrodo de níquel policristalino ciclando entre  $-0.1$  V y  $0.75$  V durante 5 horas a  $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  en una disolución  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  sat. y dejando después el electrodo en la misma disolución durante 15 horas al potencial de celda libre. Electrodo de referencia:  $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$  sat.  $T = 298$  K.

- Diagramas de Bode. ( $\square$ ) y ( $\circ$ ) son los puntos experimentales del módulo y la fase, respectivamente. Las líneas continuas se corresponden con las curvas de simulación obtenidas aplicando el circuito equivalente de la figura 37.
- Diagramas de Nyquist. ( $\circ$ ) son los puntos experimentales, y en línea continua se representa la curva de simulación obtenida aplicando el circuito equivalente de la figura 37.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

El menor número de defectos en la red del hidróxido D está relacionado con su estructura cristalina: los  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> presentan un alto grado de hidratación y una distancia interlaminar mayor que en los  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> que le proporcionan una alta conductividad iónica. Esta característica permite una fácil difusión de protones a su través. La inserción de protones en este primer rango de potenciales provoca la saturación de los sitios protónicos (O<sup>-2</sup>) y una disminución en el número de defectos electrónicos (Ni<sup>+3</sup>), de acuerdo con la reacción:



En la figura 54 se representa gráficamente la variación del número de portadores con la frecuencia. A tal efecto, la capacidad de espacio carga se calcula a partir de la parte imaginaria de la impedancia a diferentes frecuencias haciendo uso de la ecuación 84; y aplicando la ecuación de Mott-Schottky se calcula el número de portadores. Este procedimiento se aplica con los cuatro hidróxidos objeto del estudio. El tramo lineal de las representaciones de  $\log N_p$  vs.  $\log f$  a frecuencias altas e intermedias es diferente en cada uno de los casos. En los hidróxidos A y B este tramo va desde 40 KHz a 4 Hz, con pendientes de 0.090 y de 0.102 respectivamente, mientras que en el hidróxido C la pendiente de este primer tramo es de 0.093, extendiéndose desde 1 KHz a 4 Hz. El tramo lineal es más largo en el hidróxido D, llegando hasta los 100 mHz, con una pendiente de 0.148. De estas pendientes se deducen unos valores para  $\alpha$  de 0.95-0.96 en los tres primeros casos, y de 0.93 en el último de ellos, que están en buena concordancia con los valores determinados mediante el ajuste al *circuito equivalente* de la figura 37.

La frecuencia a la que se produce el cambio de pendiente está relacionada con el tiempo de relajación de la interfase en el rango de potenciales donde la capacidad de espacio carga se encuentra en su forma agotada (*depletion layer*). Los tiempos de relajación que se

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

han obtenido son de 0.6 Hz en la disolución B, 1 Hz en las disoluciones A y C, y 0.1 Hz en la disolución D. Este rango de potenciales, donde se cumple la ecuación de Mott-Schottky, varía fuertemente con la frecuencia. En la tabla 20 se observa una tendencia general según la cuál el potencial al que el hidróxido deja de cumplir la ecuación de Mott-Schottky se hace cada vez menos catódico al bajar la frecuencia.

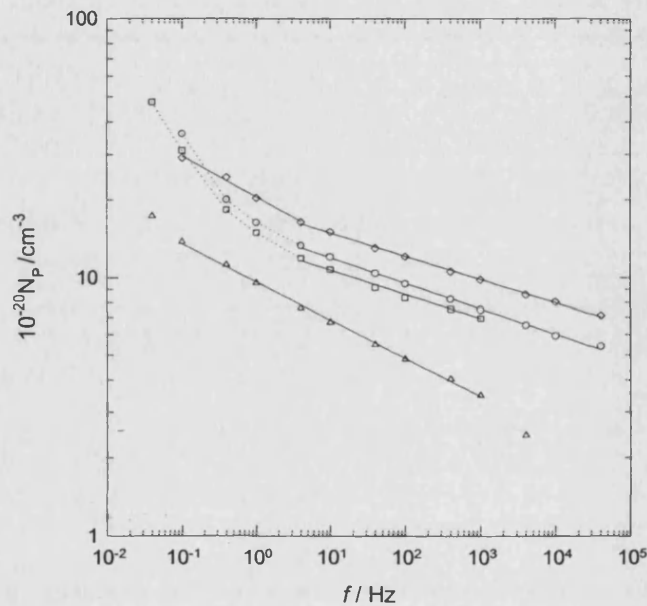
**Tabla 20.** Intervalo de frecuencias a las que se mantiene constante el intervalo de potenciales en que se cumple la ecuación de Mott-Schottky para los hidróxidos A, B, C y D en los respectivos medios en que han sido generados (Ver Tabla 16).

Intervalo de frecuencias vs. intervalo de potenciales				
hidróxido	De 40 KHz a 1 Hz		A 0.4 Hz	A 0.1 Hz
A	De -0.25V a -0.45 V		De -0.25 V a -0.40 V	De -0.25 V a -0.35 V
hidróxido	De 40 KHz a 1 Hz		A 0.4 Hz	A 0.1 Hz
B	De -0.25V a -0.5 V		De -0.25 V a -0.45 V	De -0.175 V a -0.35 V
hidróxido	A 1 KHz y 400 Hz	De 100 Hz a 1 Hz	A 0.4 Hz	A 0.1 Hz
C	-0.25 V a -0.45 V	-0.175 V a -0.4 V	-0.1 V a -0.35 V	-0.1 V a -0.3 V
hidróxido	A 1 KHz y 400 Hz	De 100 Hz a 1 Hz	A 0.4 Hz	A 0.1 Hz
D	-0.175 V a -0.5 V	-0.25 V a -0.5 V	-0.25 V a -0.45 V	-0.25 V a -0.4 V

La inserción adicional de protones, una vez saturados los sitios protónicos, provoca la ruptura del tramo lineal a altas frecuencias que se observa en las representaciones del  $\log N_p$  vs.  $\log f$ . Estos protones introducen niveles de energía intermedios entre el máximo de la banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción, y son susceptibles de ionizarse captando electrones. La ionización de los protones absorbidos introduce cargas negativas en la superficie, y por lo tanto, estos protones tienen el carácter de estados superficiales extrínsecos. El intercambio electrónico con los estados superficiales es una de las causas de dependencia de la capacidad con la frecuencia (ecuación 87). El movimiento de los protones (u otras especies cargadas) en la región de espacio carga, así como la relajación de los

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

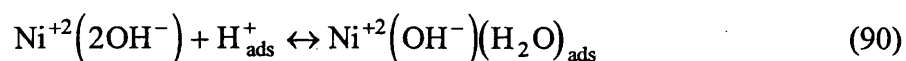
estados superficiales mediante la emisión de los electrones atrapados en ellos provoca la variación del número de dopantes con la frecuencia. El número de portadores o dopantes calculado a estas frecuencias (segundo tramo de las representaciones del  $\log N_P$  vs.  $\log f$  en la figura 54) ya no se corresponde con el número de defectos en la red, siendo superior al calculado cuando la capacidad de espacio carga que se introduce en la ecuación de Mott-Schottky se corresponde con el factor pre-exponencial del CPE obtenido en el ajuste.



**Fig. 54.** Dependencia de  $N_P$  con la frecuencia de la perturbación sinusoidal en los hidróxidos de níquel A, B, C y D, generados sobre níquel policristalino en las condiciones descritas en las figuras 46 y 47. ( $\diamond$ ) Hidróxido A, (O) Hidróxido B, ( $\square$ ) Hidróxido C, ( $\Delta$ ) Hidróxido D.

La adsorción de protones, favorecida a potenciales catódicos, es también la responsable de la aparición del máximo en las representaciones de Mott-Schottky, y provoca una progresiva hidratación de la capa de hidróxido, que queda descrita por la ecuación:

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIONES



El intercambio electrónico con los estados superficiales puede producirse de forma reversible hasta potenciales bastante catódicos. Una vez ionizados, los radicales hidrógeno pueden actuar como intermedios en la reducción del hidróxido catalizando dicho proceso, o bien combinarse para formar hidrógeno, dependiendo de la energía de activación de cada uno de los procesos y la termodinámica de los mismos. En las medidas de impedancia realizadas con el hidróxido C, la mayor concentración de protones en el medio favorece estos procesos, observándose valores de R más pequeños, estrechando el intervalo de potenciales en el que cumple la ecuación de Mott-Schottky, y desplazándolo hacia valores menos catódicos. La más temprana contribución de los estados superficiales a la capacidad total del sistema es la responsable de que el cociente  $q_{\text{tot,D}}/q_{\text{tot,C}}$  disminuya progresivamente al ir bajando el potencial.

Sin embargo, es el hidróxido D y no los hidróxidos A o B el que presenta mayores valores de resistencia en este rango de potenciales, a pesar de que la medida de impedancias de estos últimos se realizaran en disoluciones de mayor pH (3 M y 1 M de KOH, respectivamente). Estos resultados demuestran como los procesos de reducción no sólo dependen del pH del medio sino que también depende de las propiedades semiconductoras del film. La existencia de un mayor número de defectos (huecos positivos) cerca de la superficie puede estabilizar las cargas negativas resultantes de la ionización de los estados superficiales, y que actúan como intermedios en los procesos anteriormente descritos. El hidróxido D, que es el que presenta el menor número de defectos ofrece, por lo tanto, una mayor resistencia frente a los procesos de reducción.

El *circuito equivalente* de la figura 39 puede ser utilizado para simular las respuestas de impedancia obtenidas con los hidróxidos G y H, generados sobre *composite B* a pH=12.6,

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

utilizando como electrolito KOH y  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  respectivamente. Este mismo circuito fue el utilizado para simular la respuesta del hidróxido F, en el rango de potenciales  $E \leq -0.1 \text{ V}$  (tabla 14b). El hidróxido F fue generado sobre un electrodo de *composite B* en una disolución acuosa de KOH 1 M ( $\text{pH}=14$ ).

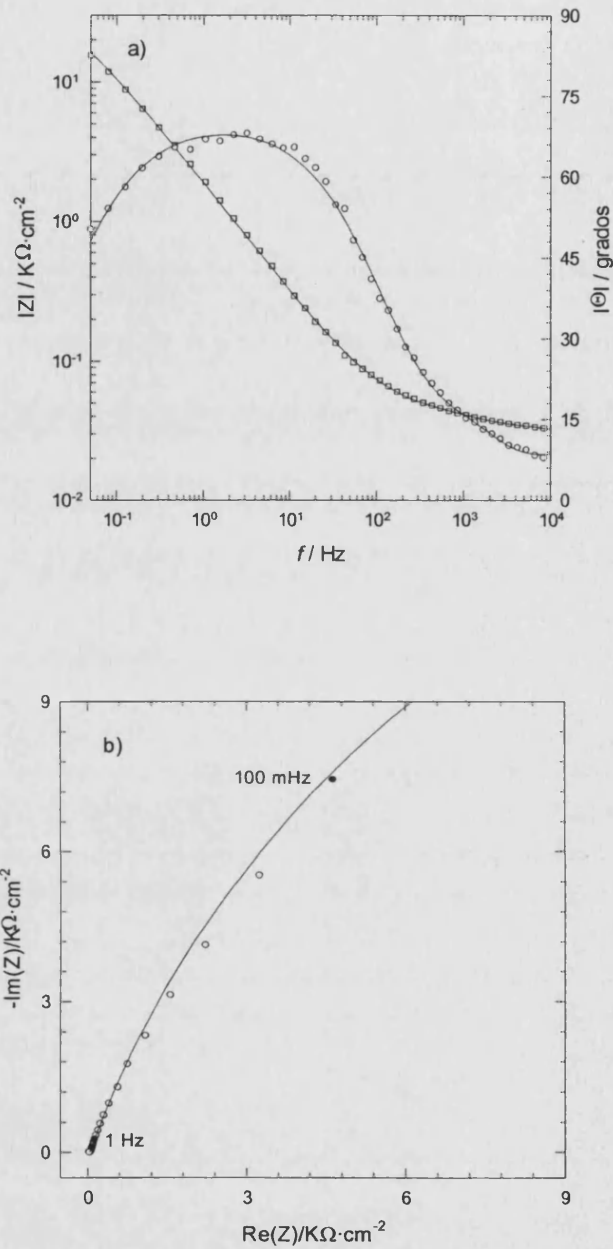
En la tabla 21 están tabulados los resultados del ajuste al *circuito equivalente* de la figura 39 de los datos experimentales obtenidos con el hidróxido G. Una representación gráfica de la bondad de los ajustes se encuentra en las figuras 55a y 55b, donde se han representado los diagramas de Bode y de Nyquist con los datos experimentales a  $E = -0.25 \text{ V}$ , a los que se han superpuesto, en forma de línea continua, los datos simulados del ajuste.

Comparando los resultados obtenidos con los hidróxidos F y G, se observa una gran diferencia en los valores del factor pre-exponencial de sus respectivos CPE. Esta relación varía ligeramente con el potencial, manteniéndose dentro de los límites de  $q_{\text{tot,F}}/q_{\text{tot,G}} = 21 \pm 1$ . La constante de tiempo  $t_2$  también varía mucho de un sistema a otro, oscilando entre  $0.5 \text{ s}$  y  $1 \text{ s}$  en el hidróxido F, y entre  $3 \cdot 10^{-4} \text{ s}$  y  $1 \cdot 10^{-3} \text{ s}$  en el hidróxido G. De acuerdo con la ecuación 81, el valor de la constante de tiempo es proporcional al grado de penetración del hidróxido en el interior del material, resultando mayor en el hidróxido F. El mayor grado de penetración que alcanza el hidróxido F en el sistema de poros del *composite B* se traduce en una interfase hidróxido/ disolución más desarrollada (valores de  $q_{\text{tot}}$  más elevados), y también explica el aumento observado en el valor de  $R_T$ . Por lo tanto, la interpretación de los resultados obtenidos se hace en base a la diferencia entre las superficies activas de ambos sistemas.





### 3. RESULTADOS Y DISCUSIONES



**Fig.55.** Espectro de impedancias obtenido a  $E = -0.25$  V con  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  generado sobre un electrodo de *composite B* ciclando entre  $-0.1$  V y  $0.75$  V durante 5 horas a  $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  en una disolución KOH ( $\text{pH}=12.6$ ) y dejando después el electrodo en la misma disolución durante 15 horas al potencial de celda libre. Electrodo de referencia:  $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl sat.}$   $T=298$  K.

- a) Diagramas de Bode. (□) y (○) son los puntos experimentales del módulo y la fase, respectivamente. Las líneas continuas se corresponden con las curvas de simulación obtenidas aplicando el circuito equivalente de la figura 39.
- b) Diagramas de Nyquist. (○) son los puntos experimentales, y en línea continua se representa la curva de simulación obtenida aplicando el circuito equivalente de la figura 39

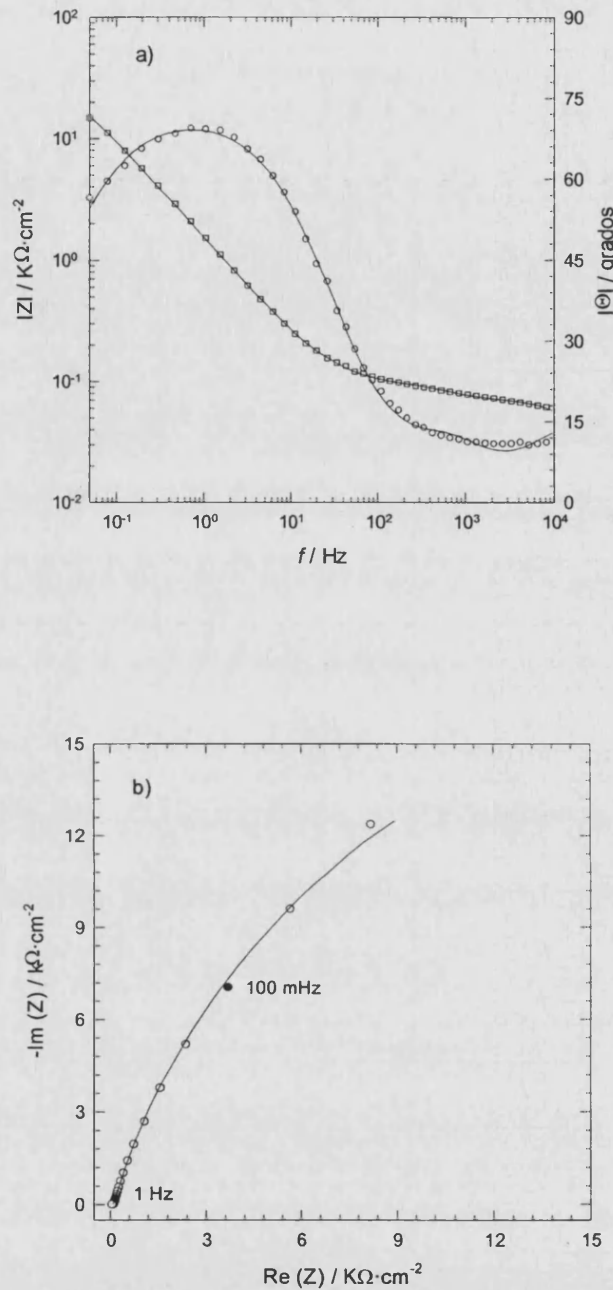
### 3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

**Tabla 21.** Resultados obtenidos del ajuste de los datos experimentales obtenidos en el sistema *composite B*/Ni(OH)<sub>2</sub>/KOH (pH=12.6) al *circuito equivalente* de la figura 39.

E / mV	R <sub>a</sub> / Ω	R / Ω	q <sub>tot</sub> / Ω <sup>-1</sup> s <sup>α</sup>	α	Y <sub>0</sub> / Ω <sup>-1</sup> s <sup>1/2</sup>	B / s <sup>1/2</sup>	R <sub>T</sub> / Ω	C <sub>V</sub> / Ω <sup>-1</sup> s
200	33	33750	3.160·10 <sup>-4</sup>	0.77	3.423·10 <sup>-3</sup>	3.119·10 <sup>-2</sup>	9.1	1.07·10 <sup>-4</sup>
125	33	40705	2.516·10 <sup>-4</sup>	0.79	3.185·10 <sup>-3</sup>	3.151·10 <sup>-2</sup>	9.9	1.00·10 <sup>-4</sup>
50	33	39285	2.133·10 <sup>-4</sup>	0.80	2.689·10 <sup>-3</sup>	2.739·10 <sup>-2</sup>	10.2	7.36·10 <sup>-5</sup>
-25	33	36775	1.888·10 <sup>-4</sup>	0.80	2.687·10 <sup>-3</sup>	2.684·10 <sup>-2</sup>	10.0	7.21·10 <sup>-5</sup>
-100	33	36600	1.633·10 <sup>-4</sup>	0.80	2.642·10 <sup>-3</sup>	2.420·10 <sup>-2</sup>	9.2	6.39·10 <sup>-5</sup>
-175	33	33330	1.357·10 <sup>-4</sup>	0.80	2.502·10 <sup>-3</sup>	2.260·10 <sup>-2</sup>	9.0	5.65·10 <sup>-5</sup>
-250	33	28940	1.166·10 <sup>-4</sup>	0.80	2.333·10 <sup>-3</sup>	2.049·10 <sup>-2</sup>	8.8	4.78·10 <sup>-5</sup>
-300	33	25220	1.060·10 <sup>-4</sup>	0.80	2.378·10 <sup>-3</sup>	2.045·10 <sup>-2</sup>	8.6	4.86·10 <sup>-5</sup>
-350	33	21575	9.944·10 <sup>-5</sup>	0.80	2.145·10 <sup>-3</sup>	1.906·10 <sup>-2</sup>	8.9	4.09·10 <sup>-5</sup>
-400	33	18540	9.519·10 <sup>-5</sup>	0.80	2.114·10 <sup>-3</sup>	1.816·10 <sup>-2</sup>	8.6	3.84·10 <sup>-5</sup>
-450	33	16380	9.285·10 <sup>-5</sup>	0.80	2.034·10 <sup>-3</sup>	1.801·10 <sup>-2</sup>	8.8	3.66·10 <sup>-5</sup>
-500	33	16810	9.359·10 <sup>-5</sup>	0.80	1.958·10 <sup>-3</sup>	1.703·10 <sup>-2</sup>	8.7	3.33·10 <sup>-5</sup>
-550	33	16490	9.449·10 <sup>-5</sup>	0.80	2.045·10 <sup>-3</sup>	1.817·10 <sup>-2</sup>	8.9	3.72·10 <sup>-5</sup>
-600	33	16615	9.530·10 <sup>-5</sup>	0.80	2.057·10 <sup>-3</sup>	1.782·10 <sup>-2</sup>	8.7	3.66·10 <sup>-5</sup>
-675	33	15195	9.663·10 <sup>-5</sup>	0.80	2.026·10 <sup>-3</sup>	1.749·10 <sup>-2</sup>	8.6	3.54·10 <sup>-5</sup>
-0.75	33	12345	9.789·10 <sup>-5</sup>	0.80	1.963·10 <sup>-3</sup>	1.726·10 <sup>-2</sup>	8.8	3.39·10 <sup>-5</sup>

La diferencia en el valor de las superficies activas afecta a la capacidad de acumulación de carga de ambos sistemas. Mientras que en el hidróxido F la carga catódica total alcanza un valor de 60.5 mC·cm<sup>-2</sup>, en el hidróxido G sólo es de 10.25 mC·cm<sup>-2</sup>. De estos valores se deduce una relación de 1:6 entre las áreas activas, por debajo de la relación de 1:20 calculada a partir de los resultados de impedancia. El valor de la porosidad fue calculado en 0.82 para ambos hidróxidos, y es, por lo tanto, independiente del grado de penetración que alcanza el hidróxido dentro del *composite B*.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIONES



**Fig. 56.** Espectro de impedancias obtenido a  $E = -0.25$  V con  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  generado sobre un electrodo de *composite B* ciclando entre  $-0.1$  V y  $0.75$  V durante 5 horas a  $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  en una disolución saturada de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , y dejando después el electrodo en la misma disolución durante 15 horas al potencial de celda libre. Electrodo de referencia:  $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl sat}$ .  $T = 298$  K.

- a) Diagramas de Bode. ( $\square$ ) y ( $\circ$ ) son los puntos experimentales del módulo y la fase, respectivamente. Las líneas continuas se corresponden con las curvas de simulación obtenidas aplicando el circuito equivalente de la figura 39.
- b) Diagramas de Nyquist. ( $\circ$ ) son los puntos experimentales, y en línea continua se representa la curva de simulación resultante del empleo del circuito equivalente de la figura 39.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

Durante el transcurso de ambas series de impedancias la carga del electrodo pasó de  $31 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$  a  $40 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$  en el hidróxido F, mientras que en el hidróxido G pasó de  $7.5 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$  a  $8.6 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$ , lo que supone unos incrementos del 30% y el 15% respectivamente. Este desigual aumento en el valor de la carga catódica va acompañado del consiguiente aumento del cociente  $R_{T,F}/R_{T,G}$  desde un valor de 14 a  $E = -0.1 \text{ V}$  a un valor de 18 a  $E = -0.5 \text{ V}$ , próximo a la relación encontrada. Esto significa que el crecimiento del hidróxido se inicia en las zonas menos profundas del *composite*, y va penetrando en su interior hasta alcanzar en el estado estacionario un espesor y un grado de penetración constantes.

La relación alcanzada en el estado estacionario entre los factores pre-exponenciales de los CPE es la misma que la obtenida del cociente en las concentraciones de electrolito:

$$q_{\text{tot},B}/q_{\text{tot},C} \approx C_{\text{OH}^-,B}/C_{\text{OH}^-,C} \approx 21$$

Los valores de la resistencia,  $R$ , también están fuertemente afectados por el valor de la superficie activa, ya que la resistencia es inversamente proporcional a la superficie donde transcurre el flujo de cargas. En la zona de potenciales donde la intensidad de la corriente Faradaica es prácticamente nula se tiene que:  $R_G/R_F \approx q_{\text{tot},F}/q_{\text{tot},G}$ . Sin embargo, en la disolución de KOH a  $\text{pH}=12.6$  los procesos de reducción de la capa pasiva y de formación de hidrógeno comienzan a potenciales menos catódicos que en la disolución de  $\text{pH}$  más básico, por lo que el cociente  $R_G/R_F$  disminuye progresivamente al bajar el potencial.

La ecuación de Mott-Schottky también se aplica al estudio de las propiedades semiconductoras de los hidróxidos de níquel generados sobre *composite B*. En el hidróxido G la aplicabilidad de la ecuación de Mott-Schottky se extiende en el rango de potenciales de  $-0.1 \text{ V}$  a  $-0.35 \text{ V}$ , calculándose en  $4.6\cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$  el número de portadores de carga, y que están asociados a defectos en la red del hidróxido. El límite catódico es  $100 \text{ mV}$  menos negativo que el que se obtuvo en el hidróxido F, donde el número de portadores fue

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

calculado en  $2.3 \cdot 10^{25} \text{ cm}^{-3}$ . Este desplazamiento hacia potenciales más anódicos del intervalo de potenciales donde se cumple la ecuación de Mott-Schottky, como ya ocurría empleando electrodos de níquel, se debe a la mayor concentración de protones en la disolución donde se estudia el hidróxido F, que favorece los procesos de reducción de la capa pasiva y de formación de hidrógeno. Por otra parte, la diferencia entre los valores de  $N_P$  también se explica por la diferencia entre las superficies efectivas:

$$\sqrt{\frac{N_{P,F}(2.3 \cdot 10^{25})}{N_{P,G}(4.6 \cdot 10^{22})}} = 22 \approx \frac{q_{\text{tot},F}}{q_{\text{tot},G}} = 21 \pm 1$$

El comportamiento del hidróxido H, que fue generado en una disolución saturada de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  sobre la superficie del *composite B* es similar al mostrado por el hidróxido D, generado en el mismo medio pero sobre una superficie de níquel. Los resultados del ajuste al *circuito equivalente* de la figura 39 se muestran en la tabla 22.

La resistencia R se mantiene aproximadamente constante en todo el rango de potenciales. Este comportamiento es consistente con el cumplimiento de la ecuación de Mott-Schottky hasta un potencial más catódico ( $E = -0.55 \text{ V}$ ) que en el hidróxido G. Este comportamiento más noble se debe al menor número de defectos presentes en la red cristalina del hidróxido H en comparación con el hidróxido G, y que fueron estimados en  $N_P = 3.6 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$  y  $4.6 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ . El pH de las disoluciones donde se ha procedido a la generación y caracterización de ambos hidróxidos es el mismo, por lo que los resultados obtenidos pueden ser comparados de una forma más directa.

La variación continua con el potencial del cociente entre los factores pre-exponenciales de ambos sistemas dificulta la estimación de la relación de áreas efectivas existentes. La relación  $q_{0,H}/q_{0,G}$  pasa de un valor de 1.45 a  $E = 0.2 \text{ V}$ , a ser prácticamente uno a  $E = -0.4 \text{ V}$ , potencial al cuál dicha relación pasa a ser menor que la unidad. Esta

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

variación es debida a que en el hidróxido G la contribución de los estados superficiales hace aumentar el valor la capacidad total del sistema, y por tanto, el del factor pre-exponencial del CPE. Si bien, los mayores valores de  $q_{tot,H}$ , comparándolos con  $q_{tot,F}$ , en el rango de potenciales donde los procesos Faradaicos se dan a una intensidad despreciable, así como la mayor cantidad de carga acumulada en el hidróxido H ( $22.5 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$  vs.  $10.25 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) permiten suponer que el área efectiva del sistema *composite B/ Ni(OH)<sub>2</sub>/ Ca(OH)<sub>2</sub> sat.* es ligeramente mayor que en el sistema *composite B/ Ni(OH)<sub>2</sub>/ KOH (pH=12.6)*. Esto implicaría que la relación en la concentración real de defectos en ambos sistemas es mayor que la que se obtiene del cociente entre  $4.6\cdot 10^{22}$  y  $3.6\cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ .

**Tabla 22.** Resultados obtenidos del ajuste de los datos experimentales obtenidos en el sistema *composite B/ Ni(OH)<sub>2</sub>/ Ca(OH)<sub>2</sub>* al *circuito equivalente* de la Fig. 39.

E / mV	R <sub>n</sub> / Ω	R / Ω	q <sub>tot</sub> / Ω <sup>-1</sup> s <sup>α</sup>	α	Y <sub>0</sub> / Ω <sup>-1</sup> s <sup>1/2</sup>	B / s <sup>1/2</sup>	R <sub>T</sub> / Ω	C <sub>V</sub> / Ω <sup>-1</sup> s
200	43	2.83·10 <sup>4</sup>	4.557·10 <sup>-4</sup>	0.77	3.097·10 <sup>-3</sup>	3.84·10 <sup>-2</sup>	12.4	1.12·10 <sup>-4</sup>
125	57	3.24·10 <sup>4</sup>	3.289·10 <sup>-4</sup>	0.80	2.094·10 <sup>-3</sup>	3.89·10 <sup>-2</sup>	18.6	8.15·10 <sup>-5</sup>
50	60	4.15·10 <sup>4</sup>	2.784·10 <sup>-4</sup>	0.80	1.871·10 <sup>-3</sup>	3.64·10 <sup>-2</sup>	19.5	6.81·10 <sup>-5</sup>
-25	63	4.51·10 <sup>4</sup>	2.412·10 <sup>-4</sup>	0.81	1.577·10 <sup>-3</sup>	3.31·10 <sup>-2</sup>	21.0	5.22·10 <sup>-5</sup>
-100	63	4.20·10 <sup>4</sup>	2.074·10 <sup>-4</sup>	0.81	1.473·10 <sup>-3</sup>	3.25·10 <sup>-2</sup>	22.0	4.79·10 <sup>-5</sup>
-175	66	4.57·10 <sup>4</sup>	1.725·10 <sup>-4</sup>	0.82	1.30710 <sup>-3</sup>	3.07·10 <sup>-2</sup>	23.5	4.01·10 <sup>-5</sup>
-250	66	4.43·10 <sup>4</sup>	1.438·10 <sup>-4</sup>	0.82	1.17710 <sup>-3</sup>	2.85·10 <sup>-2</sup>	24.2	3.35·10 <sup>-5</sup>
-300	67	4.15·10 <sup>4</sup>	1.248·10 <sup>-4</sup>	0.83	1.083·10 <sup>-3</sup>	2.77·10 <sup>-2</sup>	25.6	3.00·10 <sup>-5</sup>
-350	68	3.70·10 <sup>4</sup>	1.108·10 <sup>-4</sup>	0.83	9.354·10 <sup>-4</sup>	2.61·10 <sup>-2</sup>	27.9	2.44·10 <sup>-5</sup>
-400	64	3.33·10 <sup>4</sup>	1.005·10 <sup>-4</sup>	0.84	1.086·10 <sup>-3</sup>	2.56·10 <sup>-2</sup>	23.6	2.78·10 <sup>-5</sup>
-450	64	2.99·10 <sup>4</sup>	9.111·10 <sup>-5</sup>	0.85	1.137·10 <sup>-3</sup>	2.69·10 <sup>-2</sup>	23.7	3.04·10 <sup>-5</sup>
-500	64	3.30·10 <sup>4</sup>	8.767·10 <sup>-5</sup>	0.84	1.132·10 <sup>-3</sup>	2.64·10 <sup>-2</sup>	23.3	2.99·10 <sup>-5</sup>
-550	63	3.69·10 <sup>4</sup>	8.257·10 <sup>-5</sup>	0.85	1.066·10 <sup>-3</sup>	2.60·10 <sup>-2</sup>	24.4	2.77·10 <sup>-5</sup>
-600	63	4.01·10 <sup>4</sup>	8.138·10 <sup>-5</sup>	0.85	1.027·10 <sup>-3</sup>	2.54·10 <sup>-2</sup>	24.7	2.61·10 <sup>-5</sup>
-675	65	3.73·10 <sup>4</sup>	7.930·10 <sup>-5</sup>	0.86	1.169·10 <sup>-3</sup>	2.90·10 <sup>-2</sup>	24.8	3.39·10 <sup>-5</sup>
-750	64	3.63·10 <sup>4</sup>	8.046·10 <sup>-5</sup>	0.86	1.169·10 <sup>-3</sup>	2.76·10 <sup>-2</sup>	23.6	3.22·10 <sup>-5</sup>

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

La determinación de la relación entre las superficies activas de dos sistemas sólo parece factible cuando los dos hidróxidos que se comparan están generados en un mismo medio, con la única diferencia del substrato donde tiene lugar el crecimiento del hidróxido. Comparando los resultados obtenidos con los hidróxidos C y G, generados en sendas disoluciones de KOH a pH=12.6, se tiene que:

$$\sqrt{\frac{N_{P,G}(4.6 \cdot 10^{22})}{N_{P,C}(1.7 \cdot 10^{21})}} = 5.2 \approx \frac{q_{tot,G}(\text{comp.B})}{q_{tot,C}(\text{níquel})} = 5.0 \pm 0.3$$

Los resultados de voltametría sólo explican parcialmente el aumento de  $N_P$  en el hidróxido G:

$$\frac{Q_{tot,G}}{Q_{tot,C}} = \frac{10.25 \text{mC} \cdot \text{cm}^{-2}}{3.1 \text{mC} \cdot \text{cm}^{-2}} = 3.3$$

Dicho aumento es, en gran parte aparente, debido a su mayor superficie activa. No obstante, el desplazamiento del máximo de potencial de aplicación de la ecuación de Mott-Schottky en el hidróxido G (desde -0.1 V hasta -0.35 V) hacia un valor menos catódico que en hidróxido C (-0.175 V a -0.50 V) apunta a que el número real de defectos es sensiblemente mayor en el hidróxido generado sobre el *composite B*.

Los valores de  $N_P$  utilizados en estos cálculos, así como el intervalo de potenciales al que se hace referencia, son los que se obtienen cuando la capacidad de espacio carga que se introduce en la ecuación de Mott-Schottky se corresponde con el factor pre-exponencial del CPE. El mismo razonamiento se aplica en la comparación de los resultados obtenidos con los hidróxidos B y F, ambos generados en una disolución de KOH 1 M, tal y como se describió en el apartado anterior.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

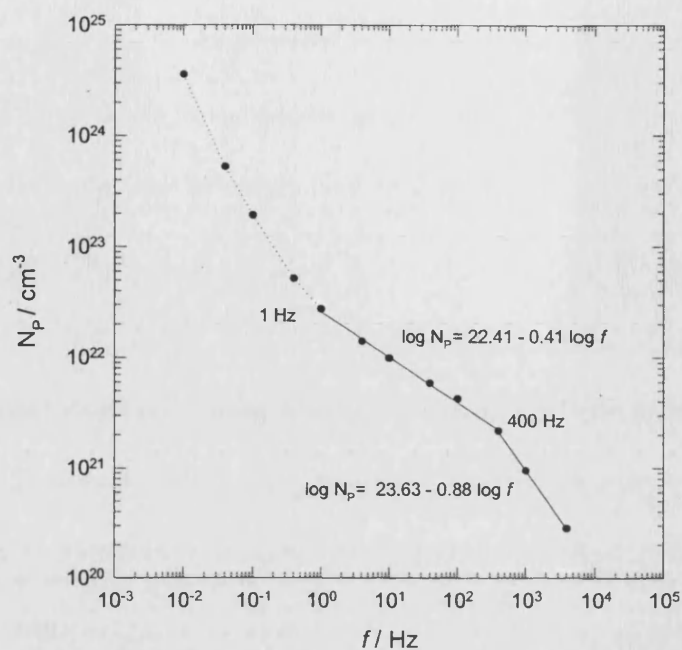


Fig. 57. Dependencia del valor de  $N_p$  con la frecuencia de la perturbación sinusoidal en el hidróxido G, generado sobre *composite B* ciclando entre  $-0.1$  V y  $0.75$  V a  $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  en medio KOH,  $\text{pH}=12.6$ .  $T=298$  K

Los resultados son más concluyentes cuando se comparan los hidróxidos D y H, ambos generados en disoluciones saturadas de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , donde la técnica de impedancia conduce a:

$$\sqrt{\frac{N_{p,H}(3.6 \cdot 10^{22})}{N_{p,D}(1.2 \cdot 10^{21})}} = 5.5 \approx \frac{q_{\text{tot},H}(\text{comp.B})}{q_{\text{tot},D}(\text{níquel})} = 5.5 \pm 0.2$$

y de los resultados de voltametría se deduce una idéntica relación entre las superficies activas:

$$\frac{Q_{\text{tot},H}}{Q_{\text{tot},D}} = \frac{225 \text{ mC} \cdot \text{cm}^{-2}}{4.1 \text{ mC} \cdot \text{cm}^{-2}} = 5.5$$

La variación del número de defectos queda, por lo tanto, satisfactoriamente explicada en función de la variación de las superficies activas. El rango de potenciales de aplicación de la ecuación de Mott-Schottky es también idéntico en ambos casos,



### 3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

extendiéndose desde -0.25 V hasta - 0.55 V, lo que confirma que el número de defectos por unidad de volumen sea el mismo en ambos casos.

En el hidróxido G la representación del  $\log N_P$  vs.  $\log f$  (Fig.57) presenta tres tramos bien diferenciados. El tramo lineal a altas frecuencias se extiende desde 4 KHz a 400 Hz con una pendiente  $b=0.88$ . Este tramo refleja el aumento de la superficie efectiva asociado a la porosidad del material. La relajación de este proceso, a la frecuencia aproximada de 1 KHz, limita a bajas frecuencias la extensión de este tramo. En el segundo tramo la variación observada se corresponde con la dispersión del CPE, debida fundamentalmente a la heterogeneidad de la interfase hidróxido/disolución. La pendiente de este segundo tramo es de 0.41, de la que se calcula un  $\alpha \approx 0.80$ , que es el valor obtenido en el ajuste para el exponente del CPE del *circuito equivalente* de la figura 39. La limitación de este tramo hasta la frecuencia de 1 Hz está asociada a la relajación de la interfase, que se produce a alrededor de los 0.5 Hz. En el hidróxido H la pendiente de este segundo tramo es de 0.29, que se corresponde con un  $\alpha \approx 0.85$ , consistente con el obtenido en los ajustes al *circuito equivalente* de la figura 39. En ambos casos, a frecuencias menores, la variación observada está atribuida a los procesos de ionización de los estados superficiales. El número de portadores calculado a esas frecuencias es mayor que el que se calcula introduciendo el factor pre-exponencial del CPE en la ecuación de Mott-Schottky. Al igual que ocurría con los hidróxidos generados sobre níquel, este número de portadores ya no se corresponde con el número de defectos en la red. En la figura 45 se encuentran graficados los resultados de este tipo de análisis realizado con el hidróxido F, que ya fueron comentados en el apartado anterior.

Del conjunto de resultados obtenidos es posible concluir que el crecimiento del hidróxido de níquel en la superficie del *composite B* favorece la presencia del  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> en todas las disoluciones de estudio. En la disolución saturada de Ca(OH)<sub>2</sub> ya no aparece

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

ninguna señal electroquímica asociada al par redox  $\beta\text{-Ni(OH)}_2 \leftrightarrow \beta\text{-NiOOH}$ , viéndose por ello notablemente inhibido el proceso de formación de oxígeno. La estructura de este hidróxido permite una neutralización más efectiva de los defectos existentes en su red, confiriéndole un mayor carácter semiconductor y una mayor estabilidad.

La naturaleza porosa del *composite B* permite la obtención de películas de hidróxido de níquel con una gran superficie activa. El aumento de la superficie efectiva es el resultado del crecimiento del hidróxido de níquel en el interior de la red de poros de este material, y tiene como consecuencia un aumento en la capacidad de carga del electrodo. El grado de penetración depende de la concentración de electrolito, obteniéndose mayores cargas cuando la concentración de electrolito es más alta. Independientemente del grado de penetración que alcanza el hidróxido, el valor de la porosidad se mantiene constante, lo que la convierte en una propiedad intrínseca del material.

En los hidróxidos generados en disoluciones saturadas de  $\text{Ca(OH)}_2$  la mayor superficie activa del electrodo de *composite B/ Ni(OH)<sub>2</sub>*, explica satisfactoriamente el aumento en el número de portadores que se calcula aplicando la ecuación de Mott-Schottky, y que por lo tanto, es sólo aparente. En los hidróxidos generados en disoluciones de KOH, el aumento de la superficie efectiva sólo explica parcialmente el incremento del número de portadores, habiendo evidencia electroquímica de que el número real de defectos en las redes de los hidróxidos generados sobre el *composite B* es sensiblemente superior a cuando éstos son generados sobre níquel.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

#### 3.2.3 Influencia del Método de Preparación de las Capas de Hidróxido.

En este apartado se estudia el efecto sobre las propiedades de una película de hidróxido de níquel del método empleado para su generación. En el apartado 2.2.5 están descritos los tres procedimientos que se han seguido para preparar las películas de hidróxido objeto de estudio. Esta metódica de preparación se sigue, primero con electrodos de níquel, y después empleando como sustrato el *composite B*.

En primer lugar, se procede a la caracterización voltamperométrica de estos hidróxidos haciendo un barrido en el rango de potenciales donde tienen lugar los procesos descritos en la ecuación 83. En la tabla 23 están expuestos algunos parámetros electroquímicos extraídos de estos voltamperogramas cuando se utiliza níquel policristalino como sustrato.

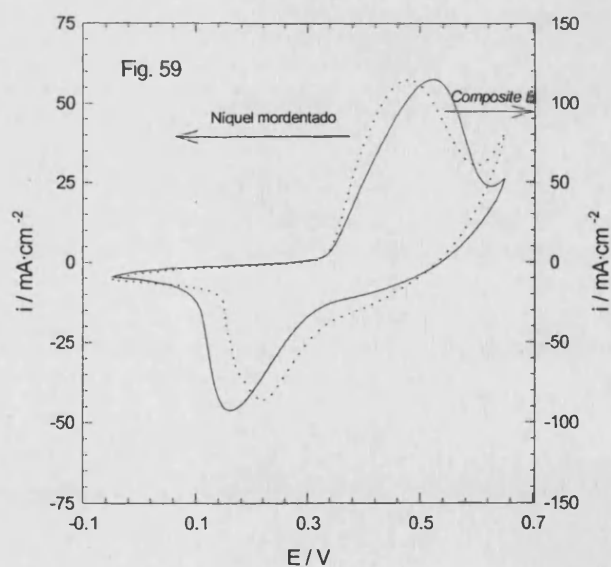
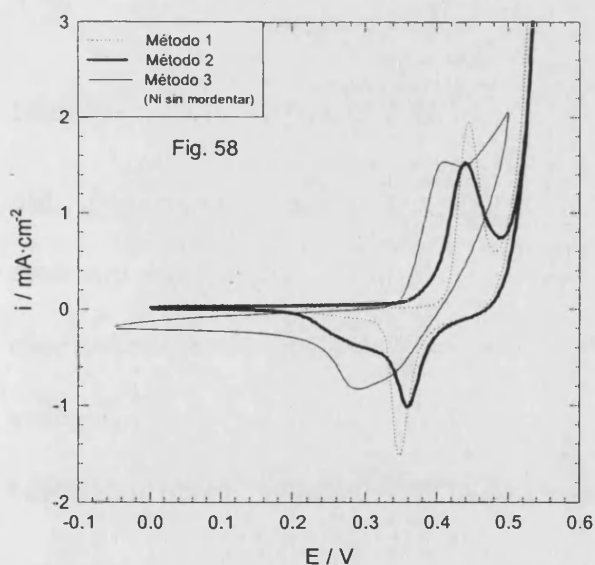
**Tabla 23.** Potencial de pico anódico ( $E_{p,a}$ ), catódico ( $E_{p,c}$ ) y carga catódica ( $Q_{cat}$ ) extraídos de los voltamperogramas de las figuras 58 y 59. Estos hidróxidos han sido generados sobre níquel siguiendo los *métodos 1, 2 y 3*. El símbolo \* hace referencia a que la superficie del níquel ha sido previamente mordentada.

<i>Método</i>	$E_{p,a}$	$E_{p,c}$	$E_{h,c}$	$Q_{cat} / \text{mC} \cdot \text{cm}^{-2}$
1	444 mV	347 mV	-	1.5
2	439 mV	357 mV	$\approx 280 \text{ mV}$	1.9
3	414 mV	280 mV	-	3.3
3 *	478 mV*	218 mV*	-	190

El voltamperograma del hidróxido generado siguiendo el *método 2* exhibe un solo pico anódico que se superpone con el obtenido en el hidróxido generado voltamperométricamente (Fig. 58). Su potencial de corriente cero es, sin embargo, mucho menos positivo (siendo los valores de ambos de 0.35 V y 0.40 V, respectivamente), y por el contrario, similar al obtenido con el hidróxido de níquel electrodepositado. El resultado es un pico bastante ancho, que probablemente incluye los procesos de oxidación de las dos

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

fases cristalinas del hidróxido. El barrido catódico de potenciales muestra claramente un pico de reducción y un hombro a potenciales menos positivos, correspondientes a los procesos  $\beta\text{-NiOOH} \rightarrow \beta\text{-Ni(OH)}_2$  y  $\gamma\text{-NiOOH} \rightarrow \alpha\text{-Ni(OH)}_2$  [7,73,92,93], respectivamente, siendo la carga encerrada en este barrido de potenciales de  $1.9 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$ . La aplicación del pulso de potencial a  $0.3 \text{ V}$  propicia la aparición de un elevado número de núcleos de cristalización, formándose una gran cantidad de pequeños cristales amorfos de hidróxido de níquel ( $\alpha$ -hidróxido), que no pueden evolucionar hacia formas más cristalizadas ( $\beta$ -hidróxido) durante el periodo de aplicación de ese potencial. La pendiente de Tafel para la catálisis de oxígeno es de  $59 \text{ mV/década}$ , consistente con presencia de las dos fases cristalinas en el electrodo objeto de estudio.



**Fig. 58.** Voltamperogramas de hidróxido de níquel realizados a la velocidad de barrido  $v=50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  entre  $0 \text{ V}$  y  $0.55 \text{ V}$  en una disolución  $1 \text{ M KOH}$ . Los diferentes hidróxidos de níquel fueron generados sobre níquel policristalino de acuerdo con los siguientes métodos: (.....) *Método 1*, (—) *Método 2*, (—) *Método 3*.  $E/\text{V}$  vs.  $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl sat}$ .  $T=298 \text{ K}$ .

**Fig. 59.** Voltamperogramas de hidróxido de níquel realizados a la velocidad de barrido  $v=50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  entre  $-0.05 \text{ V}$  y  $0.65 \text{ V}$  en una disolución  $1 \text{ M KOH}$ : (.....) empleando una superficie de níquel previamente mordentada como electrodo. (—) empleando *composite B* como electrodo. En ambos casos los hidróxidos fueron electrodepositados según el procedimiento descrito para el *método 3*.  $E/\text{V}$  vs.  $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl sat}$ .  $T=298 \text{ K}$ .

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

El método de electrodeposición conduce a la formación de hidróxidos de níquel amorfos y altamente hidratados, a los que comúnmente se asigna una estructura de  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> [87,102]. Esta asignación está apoyada por la obtención de una pendiente de Tafel para la evolución de oxígeno cercana a los 90 mV/dec<sup>-1</sup> [8]. La carga encerrada en el barrido catódico es de 3.3mC·cm<sup>-2</sup>, valor que asciende hasta 190 mC·cm<sup>-2</sup> cuando la superficie de níquel ha sido previamente mordentada (Fig. 59). Los valores de potencial de pico que se obtienen en este último caso están fuertemente afectados por la caída óhmica, por lo que no pueden ser comparados directamente con el resto de los que aparecen en la tabla 23. La caída óhmica es consecuencia del elevado espesor de este depósito, que puede ser evaluado a través de la siguiente expresión [165]:

$$L / \overset{\circ}{\text{Å}} = 43.41 [q_{\text{cat}} / \text{mC} \cdot \text{cm}^{-2}] \quad (91)$$

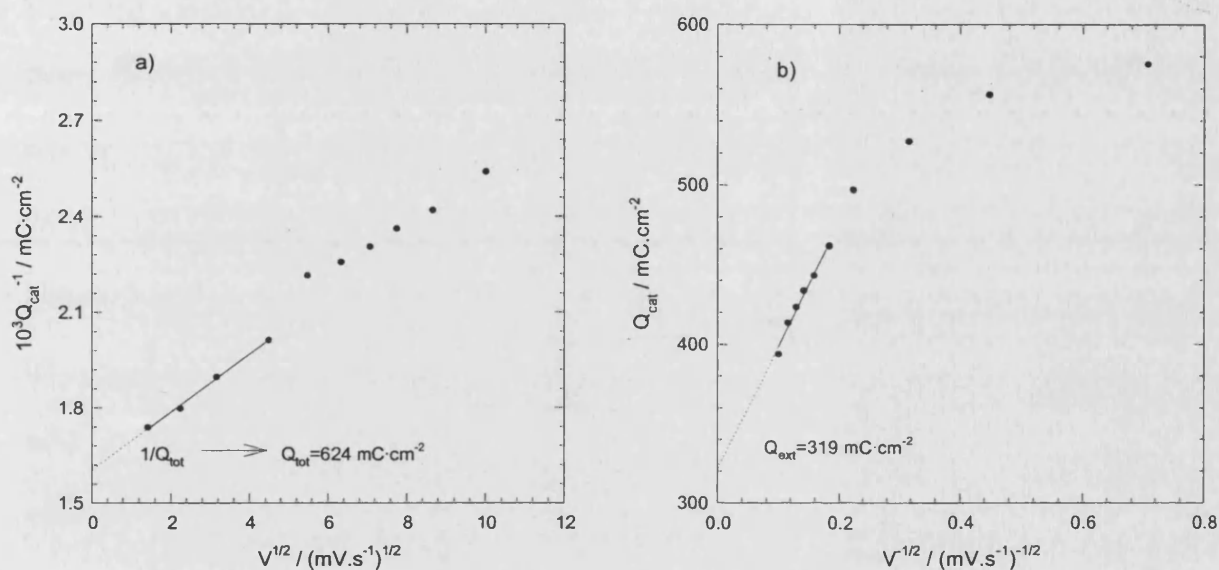
donde se ha asumido una estructura compacta de fórmula 3 Ni(OH)<sub>2</sub>·2 H<sub>2</sub>O y densidad 2.5g·cm<sup>-3</sup> [93], resultando los valores de 145  $\overset{\circ}{\text{Å}}$  y 8300  $\overset{\circ}{\text{Å}}$  (superficie mordentada). Sin embargo, el proceso de mordentado no sólo mejora la adhesión del depósito sino que lleva aparejado un aumento de la superficie activa. Por lo tanto, el incremento de carga observado no está asociado exclusivamente a un aumento del espesor. El espesor real de este depósito es menor que el que se obtiene de la aplicación de la ecuación 91, donde la densidad de carga ha sido referida al área geométrica del electrodo.

Los resultados obtenidos con los hidróxidos generados siguiendo el *método I* ya han sido suficientemente descritos en los dos apartados anteriores, dentro del análisis de la influencia del medio y del tipo de sustrato empleado.

Cuando el hidróxido de níquel es electrodepositado sobre *composite B* también aparece un solo par redox en el barrido voltamperométrico (Fig.59). La carga de este

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

electrodo, referida al proceso de reducción del oxi-hidróxido, es de  $440 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$ . La pendiente de Tafel, de  $120 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ , también es atribuible al  $\gamma\text{-NiOOH}$  resultante de la oxidación del  $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ , que es el hidróxido que se obtiene en la electrodeposición, al igual que sucede cuando es electrodepositado sobre níquel.



**Fig. 60.** Dependencia de la carga catódica con la velocidad de barrido para una capa de hidróxido de níquel electrodepositado sobre *composite B* siguiendo el método 3. a) Determinación de la carga externa,  $Q_{\text{ext}}$ , y b) carga catódica total,  $Q_{\text{tot}}$ .

La dependencia de la carga catódica con la velocidad de barrido está representada en las figuras 60a y 60b. La carga externa se determina por extrapolación de la recta  $Q_{\text{cat}}$  vs.  $v^{-1/2}$  a velocidad infinita, resultando un valor de  $319 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$ . La interpretación de la figura 60a es más problemática. En el intervalo de velocidades que va desde  $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  hasta  $30 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  la dependencia encontrada es diferente que la manifestada a velocidades inferiores, en el tramo de  $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  a  $2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , del que se deduce una carga total de  $624 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Estos resultados son interpretados en función de una primera capa de hidróxido de níquel electrodepositada directamente sobre el *composite B*, y una capa externa, superpuesta a la primera, y que ya no refleja la morfología del electrodo. Por lo tanto, la carga externa que se

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

calcula de la extrapolación a velocidad infinita de la recta  $Q_{\text{cat}}$  vs.  $v^{-1/2}$  no está asociada a los sitios externos del material *composite*, como se hace evidente del valor de la porosidad:  $P=0.49$  resultante de la introducción de estos datos en la ecuación 52, muy alejado de  $0.82 \pm 0.01$  (ver apartado 3.2.2).

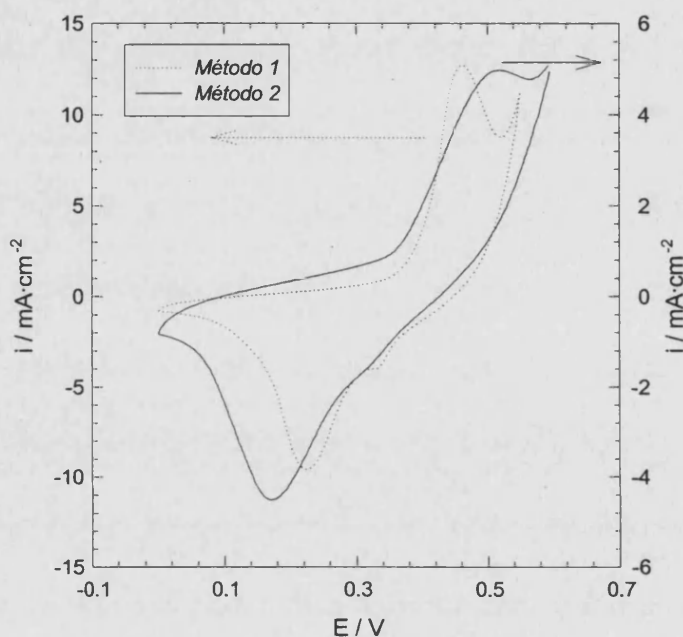


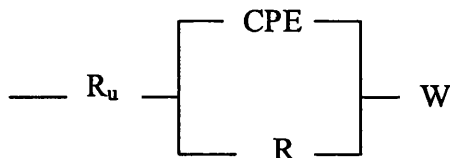
Fig. 61. Voltamperogramas realizados a la velocidad de barrido  $v=50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  correspondientes a dos capas de hidróxido de níquel generadas sobre *composite B* según los siguientes métodos: (.....) Método 1, (—) Método 2. E/V vs. Ag/AgCl/KCl sat. T=298 K.

La figura 61 muestra la superposición de los voltamperogramas de los hidróxidos que se han generado sobre *composite B* siguiendo los *métodos 1* y *2*. La forma cualitativa de ambos voltamperogramas es aproximadamente la misma, con un par redox situado a (518 mV, 171 mV) y (462 mV, 225 mV), respectivamente, y un pequeño hombro a la derecha del pico de reducción. La carga encerrada en el voltamperograma durante la reducción del hidróxido generado según el *método 2* es de tan solo  $16 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$  (obtenida a  $v=50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ), por los  $31 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$  que se obtienen mediante el *método 1*, y su porosidad, evaluada mediante el método de variación de la velocidad de barrido es de 0.87, con una carga

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

externa de  $7.2 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$ . En esta ocasión tampoco se observa, en el rango de velocidades de estudio (que llegó hasta  $2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ), ninguna tendencia a que la carga catódica se estabilice en algún valor, por lo que la carga total se determina por el método de extrapolación, resultando un valor de  $55.2 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$ . La aplicación de este método asume que la tendencia determinada en el ajuste a la recta  $Q_{\text{ext}}^{-1}$  vs.  $\sqrt{v}$  continúa a velocidades menores que las ensayadas experimentalmente. El valor de porosidad así calculado, está por encima del rango de  $0.82\pm 0.01$ , lo que sugiere que la carga total real es menor que la determinada por extrapolación. La discrepancia existente entre el valor calculado de la extrapolación y el valor real de  $Q_{\text{tot}}$ , probablemente inferior a  $55.2 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$ , es indicativa de que este hidróxido no ha alcanzado el estado estacionario. La evolución de la carga ( $Q_{\text{cat}}$ ) durante el transcurso de la serie de impedancias, pasando de los  $16 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$  a  $32 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$ , confirma esta suposición. En el hidróxido generado por el *método I*. La variación de carga observada es considerablemente menor, pasando de  $31 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$  a  $40 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$ .

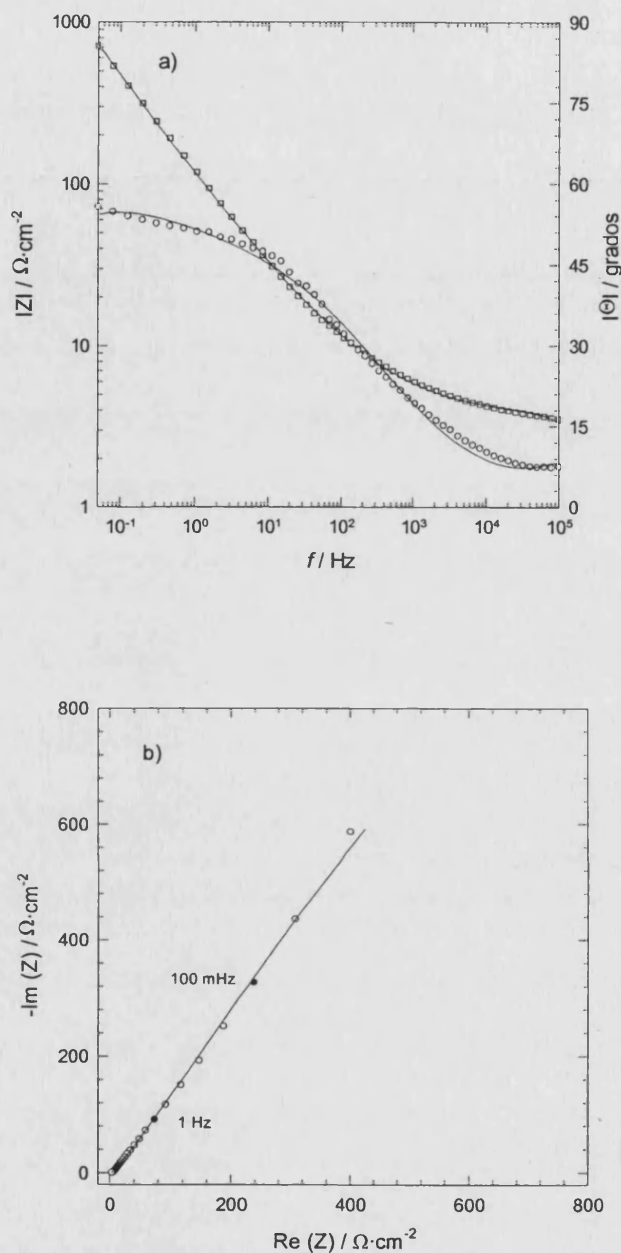
La respuesta de impedancia de este hidróxido puede ser simulada con el *circuito equivalente* de la figura 62. Este circuito ya fue empleado para ajustar los datos de impedancia obtenidos en el intervalo de potenciales de  $E = 0.2 \text{ V}$  a  $E = -0.025 \text{ V}$  con el hidróxido generado por el *método I*.



**Fig. 62.** *Circuito equivalente III*, empleado para simular la respuesta de Impedancia del sistema *Composite B/Ni(OH)<sub>2</sub>/ KOH 1 M* cuando el hidróxido se genera mediante el *método 2*.



### 3. RESULTADOS Y DISCUSIONES



**Fig. 63.** Espectro de impedancias obtenido a  $E = -0.25$  V con  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  generado sobre un electrodo de *composite B* siguiendo el *método 2*, y dejando después el electrodo en la misma disolución durante 15 horas al potencial de celda libre. E/V vs. Ag/AgCl/KCl sat. T=298 K.

- a) Diagramas de Bode. ( $\square$ ) y ( $\circ$ ) son los puntos experimentales del módulo y la fase, respectivamente. Las líneas continuas se corresponden con las curvas de simulación obtenidas aplicando el circuito equivalente de la figura 62 (*Circuito equivalente III*).
- b) Diagramas de Nyquist. ( $\circ$ ) son los puntos experimentales, y en línea continua se representa la curva de simulación obtenida aplicando el circuito equivalente de la figura 62.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

La tabla 24 muestra los resultados del ajuste de los datos experimentales de impedancia obtenidos con este hidróxido al *circuito equivalente III*. Una representación gráfica de los datos experimentales obtenidos a  $E = -0.25$  V y de la simulación a este circuito equivalente se tiene en la figura 63.

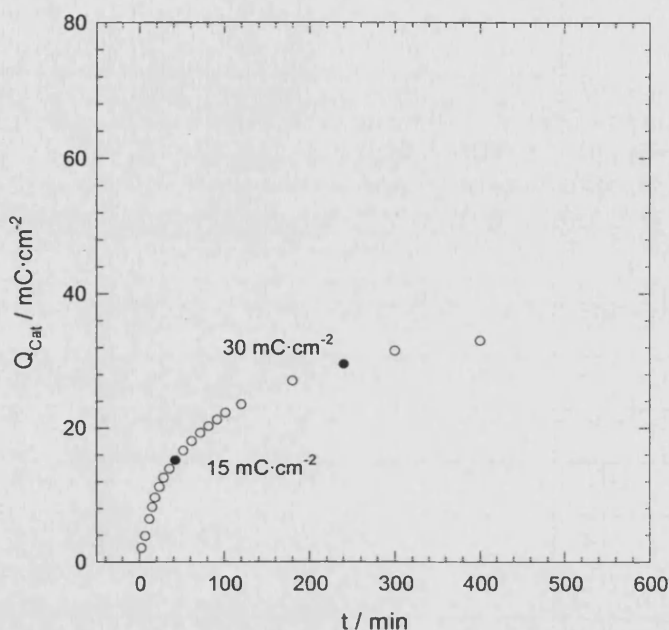
**Tabla 24.** Resultados obtenidos del ajuste de los datos experimentales obtenidos en el sistema *composite B / Ni(OH)<sub>2</sub> / KOH 1 M* al *circuito equivalente* de la figura 62 cuando el hidróxido de níquel se ha generado siguiendo el *método 2*.

E / mV	R <sub>n</sub> / Ω	R / Ω	q <sub>tot</sub> / Ω <sup>-1</sup> s <sup>α</sup>	α	W / Ω <sup>-1</sup> s <sup>1/2</sup>
200	10	820	1.852·10 <sup>-2</sup>	0.83	6.250·10 <sup>-3</sup>
125	10	960	1.622·10 <sup>-2</sup>	0.84	6.170·10 <sup>-3</sup>
50	10	1730	1.033·10 <sup>-2</sup>	0.80	6.088·10 <sup>-3</sup>
-25	10	2115	9.293·10 <sup>-3</sup>	0.82	5.720·10 <sup>-3</sup>
-100	10	3120	8.298·10 <sup>-3</sup>	0.81	5.603·10 <sup>-3</sup>
-175	9	2245	7.263·10 <sup>-3</sup>	0.80	5.248·10 <sup>-3</sup>
-250	9	3032	6.11·10 <sup>-3</sup>	0.78	5.063·10 <sup>-3</sup>
-300	10	3110	5.895·10 <sup>-3</sup>	0.78	4.653·10 <sup>-3</sup>
-350	10	2450	5.300·10 <sup>-3</sup>	0.76	4.585·10 <sup>-3</sup>
-400	10	3310	4.698·10 <sup>-3</sup>	0.77	4.84·10 <sup>-3</sup>
-450	9	2270	5.503·10 <sup>-3</sup>	0.77	4.078·10 <sup>-3</sup>
-500	10	2320	5.213·10 <sup>-3</sup>	0.76	4.168·10 <sup>-3</sup>
-550	10	2090	6.005·10 <sup>-3</sup>	0.78	3.860·10 <sup>-3</sup>
-600	10	2886	4.899·10 <sup>-3</sup>	0.77	4.589·10 <sup>-3</sup>
-650	10	1910	5.671·10 <sup>-3</sup>	0.75	4.219·10 <sup>-3</sup>

La transición entre la aplicación de los *circuitos equivalentes de las figuras 62 y 39* se produce cuando la carga del electrodo se aproxima lo suficiente a su valor en el estado estacionario. En la figura 64 está representada la evolución con el tiempo de la carga involucrada en el proceso de reducción del oxi-hidróxido a hidróxido de níquel, cuando se somete al electrodo a barridos de potencial repetitivos. A tiempos grandes la carga tiende

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

asintóticamente a un determinado valor, que se corresponde con el estado estacionario de la capa de hidróxido en ese medio.



**Fig. 64.** Evolución de la carga catódica con el tiempo para una capa de hidróxido generada sobre *composite B* mediante ciclados sucesivos en el intervalo de potenciales de 0 V a 0.5 V a una velocidad de barrido de  $v=50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . La carga catódica se ha calculado a esta velocidad. Electrodo de referencia: Ag/AgCl/KCl sat. T=298 K.

El hidróxido generado siguiendo el *método 2* se mantiene fuera del estado estacionario durante el transcurso de toda la serie de impedancias. La cantidad de hidróxido en contacto eléctrico con la disolución aumenta a medida que la señal de la perturbación penetra en el interior del sistema *composite B*/ $\text{Ni}(\text{OH})_2$  al ir bajando la frecuencia, sin que se observe una tendencia a que dicha cantidad se estabilice en algún valor concreto. Esto se debe a que la carga total del electrodo no se aproxima lo suficiente a su valor en el estado estacionario. Esta misma situación se repite en las primeras medidas de la serie de impedancias realizada con el hidróxido generado por el *método 1*, en las cuáles la carga pasa de un valor de  $31 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$  a uno de  $35.1 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$  (cargas calculadas a  $v=50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ). En todos estos casos, el *circuito equivalente* de la figura 62 es el utilizado en la simulación de

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

los datos experimentales. El *circuito equivalente* de la figura 39 se aplica a partir de un valor de  $35.5 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$ , bastante próximo ya al que se alcanza en el estado estacionario, como puede apreciarse en la figura 64.

Estas dos situaciones no son equivalentes matemáticamente. Los errores asociados a los parámetros de ajuste al *circuito equivalente* de la figura 39 son menores que los del *circuito equivalente II*. Los parámetros  $q_{\text{tot}}$ ,  $\alpha$  y  $W$  que aparecen en la tabla 24 están calculados con un error del  $5\pm 1\%$ ,  $4\pm 1\%$  y  $3.5\pm 1\%$  respectivamente, mientras que en los parámetros  $q_0$ ,  $\alpha$  e  $Y_0$  de la tabla 14b estos errores son del  $1.7\pm 0.2\%$ ,  $1.1\pm 0.1\%$  y  $1.2\pm 0.5\%$  respectivamente. Estos resultados son una clara manifestación de la interdependencia entre las dos constantes de tiempo.

Las propiedades de las películas de hidróxido de níquel generadas siguiendo el *método 1* empleando níquel policristalino como substrato ya han sido descritas en los apartados anteriores. Los resultados del ajuste están tabulados en la tabla 12, siendo el *circuito equivalente* de la figura 37 el empleado en la simulación. Por el contrario, la respuesta de impedancia del hidróxido generado según el *método 2*, también sobre níquel, ya no se ajusta al *circuito equivalente I* debido a la aparición de una segunda constante de tiempo.

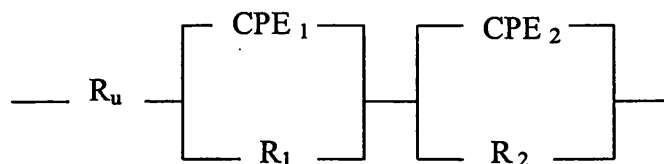
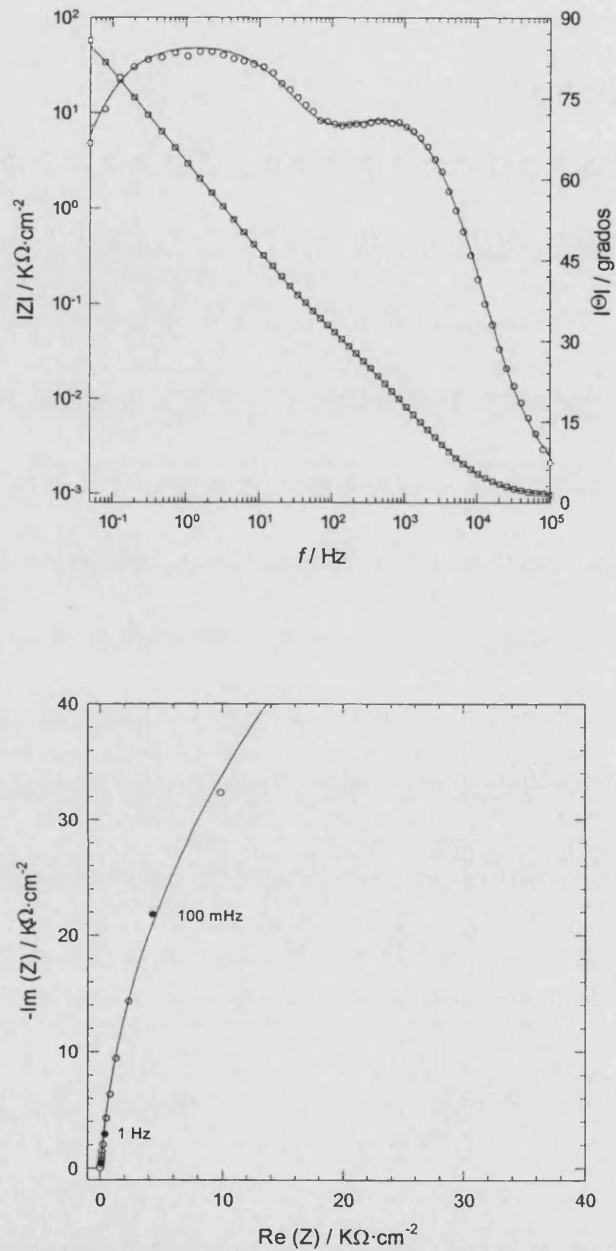


Fig. 65. *Circuito equivalente IV*, empleado en la simulación de los datos de impedancia obtenidos con hidróxido de níquel generado según el *método 2* empleando níquel policristalino como electrodo.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIONES



**Fig. 66.** Espectro de impedancias obtenido a  $E = -0.25$  V con  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  generado sobre un electrodo de níquel policristalino siguiendo el *método 2*, y dejando después el electrodo en la misma disolución durante 15 horas al potencial de celda libre. Electrodo de referencia:  $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl sat.}$   $T = 298$  K.

- a) Diagramas de Bode. ( $\square$ ) y ( $\circ$ ) son los puntos experimentales del módulo y la fase, respectivamente. Las líneas continuas se corresponden con las curvas de simulación obtenidas aplicando el circuito equivalente IV (Figura 65).
- b) Diagramas de Nyquist. ( $\circ$ ) son los puntos experimentales, y en línea continua se representa la curva de simulación obtenida aplicando el circuito equivalente de la figura 65.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

$R_1$  tiene el mismo significado físico que la resistencia  $R$  en el *circuito equivalente* de la figura 37, y por lo tanto, está relacionada con una transferencia de carga en la interfase del hidróxido con la disolución. La necesidad de introducir un segundo CPE está relacionada con la existencia de dos tipos de hidróxido en la superficie del electrodo con propiedades electroquímicas distintas, también manifestada voltamperométricamente. De acuerdo con la naturaleza semiconductor de los mismos, los CPE tienen el carácter de una capacidad de espacio carga y cumplen la ecuación Mott-Schottky en el rango de potenciales de  $-0.3$  V a  $-0.5$  V. Estos dos tipos de hidróxidos fueron caracterizados voltamperométricamente como las formas  $\alpha$  y  $\beta$  del mismo.  $R_2$  se asocia a una transferencia de carga entre las dos fases cristalinas del hidróxido de níquel.

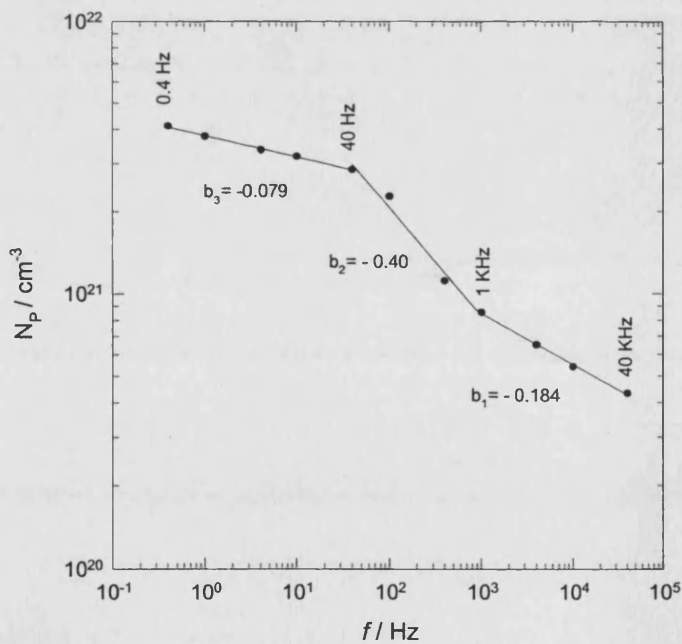


Fig. 67. Dependencia del valor de  $N_p$  con la frecuencia de la perturbación sinusoidal en el hidróxido generado según el método 2, empleando níquel policristalino como electrodo.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

La combinación en serie de las dos capacidades de espacio carga, asociadas a cada uno de los dos tipos de hidróxido, resulta en una capacidad global cuya dependencia con el potencial sigue teniendo el carácter de una capacidad de espacio carga, con un valor próximo al que presenta el hidróxido generado según el *método 1*. En estos cálculos la capacidad de espacio carga se toma del factor pre-exponencial de los CPE. De un modo simplificado, estos resultados pueden ser modelizados considerando una estructura bi-capa, según la cuál, las dos capas de hidróxido se encuentran superpuestas la una con la otra.

En la figura 67 se muestra la representación gráfica de  $\log N_P$  vs.  $\log f$ , dónde la capacidad de espacio carga se evalúa de la parte imaginaria de la impedancia a diferentes frecuencias. Los diferentes tramos que se observan son el resultado del acoplamiento entre las resistencias y los CPE determinados en el *circuito equivalente* de la figura 65.

El *circuito equivalente 1* vuelve a ser empleado en la modelización de los datos de impedancia obtenidos con los electrodepósitos generados sobre níquel. Los resultados del ajuste están tabulados en la tabla 25. En esta tabla se observa como el valor de la resistencia aumenta a medida que el potencial se desplaza hacia valores catódicos. Esta tendencia se mantiene incluso en la zona de potenciales donde tiene lugar la activación de los procesos de reducción de la capa pasiva y de formación de hidrógeno. En esta zona de potenciales la resistencia que presenta el electrodepósito frente a estos procesos es superior a la de los hidróxidos preparados por los otros dos métodos, aunque menor que en el caso del hidróxido de níquel generado en la disolución saturada de  $\text{Ca(OH)}_2$ .

La explicación a esta variación, distinta a la observada en los restantes casos, está en la alta conductividad inicial que presentan los electrodepósitos, que permite una fácil difusión de protones u otros iones a su través, asistida por el campo eléctrico (potenciales negativos). De acuerdo con la ecuación 89 la inserción de protones conduce a una progresiva saturación de los sitios protónicos ( $\text{O}^{-2}$ ) y electrónicos ( $\text{Ni}^{+3}$ ) reduciéndose la

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

conductividad iónica del depósito [166]. Dicho esto hay que concluir que este fenómeno es el que determina la variación de la resistencia. La alta conductividad iónica también permite una más efectiva neutralización de las vacancias de  $\text{Ni}^{+2}$ , que al igual que las partículas de  $\text{Ni}^{+3}$  actúan como portadores de carga, dado su carácter de aceptores de electrones, con lo cual disminuye el número de defectos en la red del hidróxido. La representación de Mott-Schottky presenta un tramo lineal en el intervalo de potenciales de -0.3 V a -0.55 V, donde la capacidad de espacio carga se ha evaluado a partir del CPE del ajuste, calculándose un número de portadores de  $1.4 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-2}$ . La ruptura de la linearidad que se produce a potenciales más catódicos que  $E = -0.55 \text{ V}$  es claramente indicativa de la acción de los estados superficiales [87], a pesar de que no se observe un descenso en el valor de R, como sí ocurre en otros casos.

**Tabla 25.** Resultados obtenidos del ajuste de los datos experimentales obtenidos en el sistema  $\text{Ni}/\text{Ni}(\text{OH})_2$  electrodepositado/ $\text{KOH } 1 \text{ M}$  al *circuito equivalente 1*.



E / mV	$R_n / \Omega$	R / $\Omega$	$q_{\text{tot}} / \Omega^{-1} \cdot \text{s}^\alpha$	$\alpha$
200	4.8	$7.10 \cdot 10^3$	$1.123 \cdot 10^{-4}$	0.88
125	4.9	$1.36 \cdot 10^4$	$7.968 \cdot 10^{-3}$	0.90
50	5.0	$2.28 \cdot 10^4$	$6.396 \cdot 10^{-3}$	0.91
-25	5.0	$4.01 \cdot 10^4$	$5.600 \cdot 10^{-3}$	0.91
-100	5.1	$5.17 \cdot 10^4$	$5.100 \cdot 10^{-3}$	0.91
-175	5.2	$7.31 \cdot 10^4$	$4.354 \cdot 10^{-3}$	0.91
-250	5.2	$8.39 \cdot 10^4$	$3.550 \cdot 10^{-3}$	0.91
-300	5.3	$6.97 \cdot 10^4$	$3.014 \cdot 10^{-3}$	0.92
-350	5.2	$1.19 \cdot 10^5$	$2.631 \cdot 10^{-3}$	0.92
-400	5.2	$9.03 \cdot 10^4$	$2.218 \cdot 10^{-3}$	0.92
-450	5.2	$9.86 \cdot 10^4$	$2.064 \cdot 10^{-3}$	0.92
-500	5.2	$1.12 \cdot 10^5$	$1.914 \cdot 10^{-3}$	0.93
-550	5.2	$1.14 \cdot 10^5$	$1.786 \cdot 10^{-3}$	0.93
-600	5.2	$1.07 \cdot 10^5$	$1.747 \cdot 10^{-3}$	0.93
-650	5.1	$1.27 \cdot 10^5$	$1.712 \cdot 10^{-3}$	0.93



### 3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

Este mismo procedimiento se repite utilizando un electrodo de níquel cuya superficie ha sido previamente mordentada. Los resultados del ajuste al *circuito equivalente* de la figura 37 aparecen en la tabla 26.

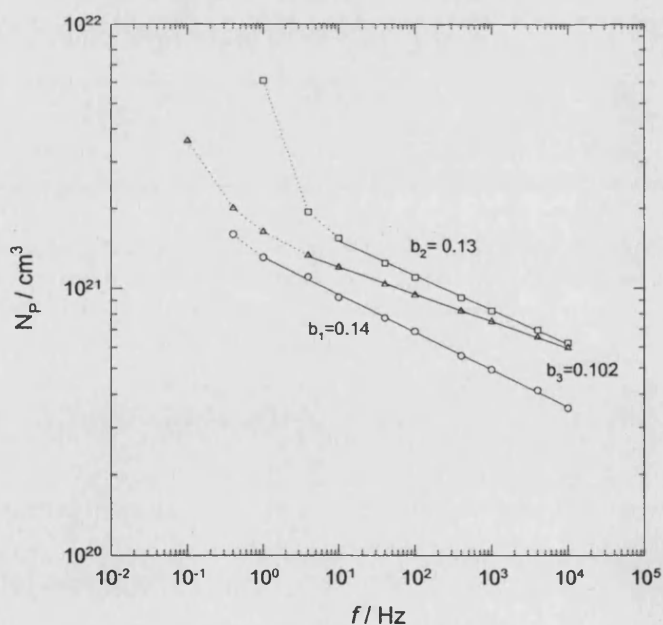
**Tabla 26.** Resultados obtenidos del ajuste de los datos experimentales obtenidos en el sistema níquel mordentado/ Ni(OH)<sub>2</sub> (método3)/ KOH 1 M al *circuito equivalente* de la figura 37 (*circuito equivalente I*).

E / mV	R <sub>n</sub> / Ω	R / Ω	q <sub>tot</sub> / Ω <sup>-1</sup> ·s <sup>α</sup>	α
200	3	2.57·10 <sup>3</sup>	3.236·10 <sup>-4</sup>	0.86
125	3	2.90·10 <sup>3</sup>	1.693·10 <sup>-4</sup>	0.88
50	3	3.38·10 <sup>3</sup>	1.279·10 <sup>-4</sup>	0.89
-25	3	4.72·10 <sup>3</sup>	1.10·10 <sup>-4</sup>	0.88
-100	3	6.84·10 <sup>3</sup>	9.197·10 <sup>-5</sup>	0.89
-175	3	6.50·10 <sup>3</sup>	7.376·10 <sup>-5</sup>	0.89
-250	3	10.0·10 <sup>3</sup>	5.612·10 <sup>-5</sup>	0.90
-300	3	10.4·10 <sup>3</sup>	4.533·10 <sup>-5</sup>	0.90
-350	3	9.84·10 <sup>3</sup>	3.791·10 <sup>-5</sup>	0.91
-400	3	10.2·10 <sup>3</sup>	3.197·10 <sup>-5</sup>	0.92
-450	3	12.7·10 <sup>3</sup>	2.830·10 <sup>-5</sup>	0.92
-500	3	10.8·10 <sup>3</sup>	2.569·10 <sup>-5</sup>	0.92
-550	3	13.2·10 <sup>3</sup>	2.401·10 <sup>-5</sup>	0.93
-600	3	12.6·10 <sup>3</sup>	2.403·10 <sup>-5</sup>	0.92
-675	3	14.7·10 <sup>3</sup>	2.285·10 <sup>-5</sup>	0.93
-750	3	14.3·10 <sup>3</sup>	2.338·10 <sup>-5</sup>	0.93

La estabilidad de este electrodepósito es menor que la del primero, como queda reflejado en el estrechamiento del rango de linealidad en las representaciones del log N<sub>p</sub> vs. log *f* de la figura 68. El valor de la resistencia sigue la misma tendencia que en el caso anterior, pero su valor absoluto es apreciablemente menor. La menor estabilidad exhibida por este electrodepósito indica que la disminución de la resistencia no es solamente aparente, como consecuencia de un aumento del área activa del electrodo producida en el

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

proceso de mordentado. Esta disminución responde a un cambio en las propiedades electroquímicas del hidróxido de níquel y no al aumento de la superficie donde se produce el flujo de carga entre el electrodo y la disolución. El análisis de Mott-Schottky revela que el número de defectos en la red es de  $2.3 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ , en consonancia con los bajos valores de resistencia encontrados. La variación observada en la resistencia es consistente con una disminución del número de defectos durante la estabilización del film. Sin embargo, el elevado espesor de este depósito hace que dicho número de defectos se mantenga en niveles altos durante un mayor periodo de tiempo. Por otra parte, la relación de superficies activas entre las superficies de níquel mordentada y sin mordentar no puede determinarse de forma directa del cociente entre los factores pre-exponenciales del CPE, debido a que su valor no es independiente del espesor para depósitos gruesos [101].



**Fig. 68.** Dependencia del valor de  $N_p$  con la frecuencia de la perturbación sinusoidal en los hidróxidos generados sobre níquel policristalino de acuerdo con los siguientes métodos: ( $\Delta$ ) Método 1, ( $O$ ) Método 3, ( $\square$ ) Método 3\* (superficie previamente mordentada).

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

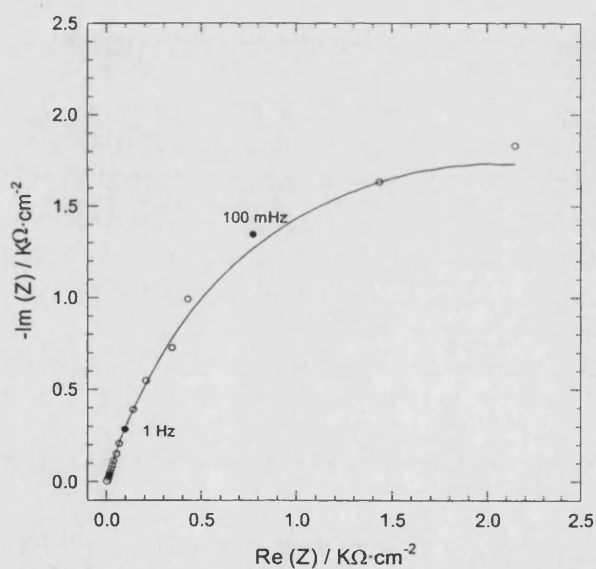
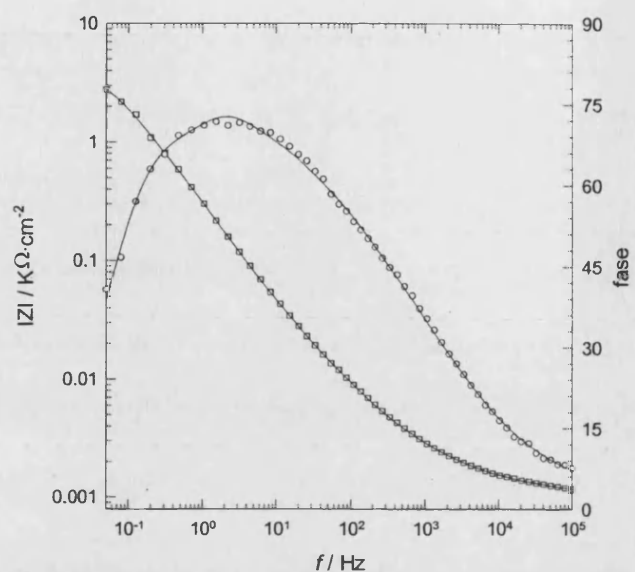
La respuesta de impedancia de los electrodepósitos realizados sobre *composite B* se ajusta al *circuito equivalente* de la figura 39, el mismo que se empleó para las capas pasivas generadas siguiendo el *método 1*. Los resultados del ajuste se exponen en la tabla 27. Las figuras 69a y 69b son un ejemplo gráfico del ajuste de los datos experimentales obtenidos a  $E = -0.25$  V al *circuito equivalente II*.

**Tabla 27.** Resultados obtenidos del ajuste de los datos experimentales obtenidos en el sistema *composite B*/ Ni(OH)<sub>2</sub> electrodepositado/ KOH 1 M al *circuito equivalente II*.

E / mV	R <sub>n</sub> / Ω	R / Ω	q <sub>tot</sub> / Ω <sup>-1</sup> s <sup>α</sup>	α	Y <sub>0</sub> / Ω <sup>-1</sup> s <sup>1/2</sup>	B / s <sup>1/2</sup>	R <sub>T</sub> / Ω	C <sub>V</sub> / Ω <sup>-1</sup> s
125	3.8	1903	1.381·10 <sup>-3</sup>	0.92	1.217·10 <sup>-2</sup>	0.696	57	8.47·10 <sup>-3</sup>
50	3.8	2500	1.069·10 <sup>-3</sup>	0.92	1.078·10 <sup>-2</sup>	0.954	88	1.03·10 <sup>-2</sup>
-25	3.8	2850	9.603·10 <sup>-4</sup>	0.92	9.803·10 <sup>-3</sup>	0.794	81	7.78·10 <sup>-3</sup>
-100	3.8	4400	8.600·10 <sup>-4</sup>	0.93	8.803·10 <sup>-3</sup>	0.680	77	5.99·10 <sup>-3</sup>
-175	3.8	4200	7.845·10 <sup>-4</sup>	0.92	8.076·10 <sup>-3</sup>	0.649	80	5.24·10 <sup>-3</sup>
-250	3.8	3920	6.993·10 <sup>-4</sup>	0.92	7.331·10 <sup>-3</sup>	0.692	94	5.07·10 <sup>-3</sup>
-300	3.7	3680	6.545·10 <sup>-4</sup>	0.92	6.790·10 <sup>-3</sup>	0.632	93	4.29·10 <sup>-3</sup>
-350	3.7	3425	6.300·10 <sup>-4</sup>	0.91	6.42110 <sup>-3</sup>	0.695	108	4.46·10 <sup>-3</sup>
-400	3.6	2870	6.107·10 <sup>-4</sup>	0.91	6.072·10 <sup>-3</sup>	0.652	107	3.95·10 <sup>-3</sup>
-450	3.6	2845	6.076·10 <sup>-4</sup>	0.90	6.076·10 <sup>-3</sup>	0.621	102	3.77·10 <sup>-3</sup>
-500	3.5	2690	6.200·10 <sup>-4</sup>	0.91	5.745·10 <sup>-3</sup>	0.606	105	3.48·10 <sup>-3</sup>
-550	3.5	3090	6.266·10 <sup>-4</sup>	0.91	5.610·10 <sup>-3</sup>	0.551	98	3.09·10 <sup>-3</sup>
-600	3.5	2450	6.445·10 <sup>-4</sup>	0.91	5.566·10 <sup>-3</sup>	0.556	100	3.09·10 <sup>-3</sup>
-650	3.5	2720	6.748·10 <sup>-4</sup>	0.91	5.559·10 <sup>-3</sup>	0.532	96	2.96·10 <sup>-3</sup>

La resistencia sigue un comportamiento distinto al de los electrodepósitos preparados sobre electrodos de níquel, y más similar al que presentan los hidróxidos generados de acuerdo con los otros dos métodos, tanto sobre níquel como sobre *composite B*. Primero, la resistencia aumenta hasta alcanzar un máximo a  $E = -0.1$  V, y después decrece al desplazarse el potencial hacia valores más negativos; pero ahora se tiene una corriente neta de reducción incluso a los potenciales más positivos.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIONES



**Fig. 69.** Espectro de impedancias obtenido a  $E = -0.25$  V con  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  electrodepositado sobre un electrodo de *composite B*, de acuerdo con el procedimiento descrito en el *método 3*, y dejando después el electrodo en la misma disolución durante 15 horas al potencial de celda libre. Electrodo de referencia:  $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl sat}$ .  $T = 298$  K.

- Diagramas de Bode. ( $\square$ ) y ( $\circ$ ) son los puntos experimentales del módulo y la fase, respectivamente. Las líneas continuas se corresponden con las curvas de simulación obtenidas aplicando el circuito equivalente de la figura 39.
- Diagramas de Nyquist. ( $\circ$ ) son los puntos experimentales, y en línea continua se representa la curva de simulación obtenida aplicando el circuito equivalente de la figura 39.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

En la figura 70 se ha representado el  $\log |Z|$  vs.  $\log f$  con los datos obtenidos al potencial  $E = -0.4$  V para cada uno de los hidróxidos generados según los tres métodos sobre *composite B*. Estas representaciones exhiben un tramo lineal en el rango de frecuencias de 50 mHz a 50 Hz de pendiente 0.67 (*método 1*), 0.57 (*método 2*) y 0.79 (*método 3*), que se corresponden con ángulos de fase de 60°, 51° y 71° respectivamente. El comportamiento más capacitivo que exhibe el electrodepósito se debe a la presencia de una capa externa de hidróxido de níquel, superpuesta a otra capa más interna que sí penetra en el interior del *composite*. Por lo tanto, la interfase de reacción no se corresponde con la superficie activa del *composite*. Esto explica los menores valores del factor pre-exponencial del CPE que aparecen en la tabla 27 en relación con los que se obtienen con los hidróxidos generados según los otros dos métodos. La existencia de estas dos capas de hidróxido ya se argumentó cuando se trató de explicar la aparición de dos tramos en la figura 60a. El grado de penetración de la capa interna en el interior del *composite B* es sólo ligeramente inferior al que se alcanza cuando la capa de hidróxido es generada por el *método 1*, como se deduce del valor de B (Tablas 14b y 27).

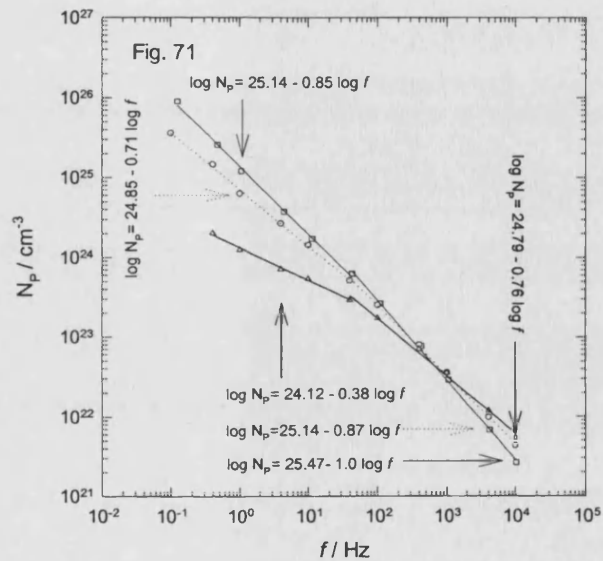
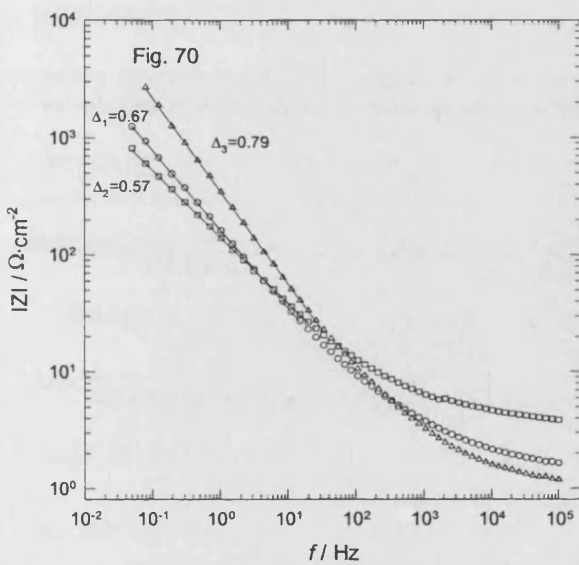
El número estimado de portadores de carga en este electrodepósito, aplicando la ecuación de Mott-Schottky, es de  $2.25 \cdot 10^{24} \text{ cm}^{-3}$ . La disminución del área activa con respecto al hidróxido generado por el *método 1*, explica las diferencias encontradas en el valor del factor pre-exponencial del CPE y del número de portadores aparente:

$$\sqrt{\frac{N_{P,\text{volt}}(2.35 \cdot 10^{25})}{N_{P,\text{eldep}}(2.25 \cdot 10^{24})}} = 3.25 \approx \frac{q_{\text{tot,volt}}}{q_{\text{tot,eldep}}} = 3.5 \pm 0.2$$

Una respuesta de tipo capacitivo se ha obtenido de la parte imaginaria de la impedancia en los tres hidróxidos generados sobre *composite* siguiendo cada uno de los

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

métodos de preparación. La capacidad así calculada tiene el comportamiento de una capacidad de espacio carga, cumpliendo la ecuación de Mott-Schottky en un amplio intervalo de frecuencias. De las pendientes de las representaciones de Mott-Schottky se evalúa el número de portadores y se grafica en función de la frecuencia a la que han sido evaluados (Fig. 71). De acuerdo con lo expuesto en los dos apartados anteriores, el rango de potenciales donde se cumple la ecuación de Mott-Schottky varía con la frecuencia.



**Fig. 70.** Representación del módulo de la impedancia frente a la frecuencia para los hidróxidos de níquel generados sobre *composite B* de acuerdo con los siguientes métodos: (O) método 1, (□) método 2 y (Δ) método 3.

**Fig. 71.** Dependencia del valor de  $N_p$  con la frecuencia de la perturbación sinusoidal en los hidróxidos generados sobre *composite B* de acuerdo con los siguientes métodos: (O) Método 1, (□) Método 3, (Δ) Método 3.

A altas frecuencias las pendientes obtenidas son 0.87 (*método 1*), 1.0 (*método 2*) y 0.76 (*método 3*). Estas pendientes se deduce la dispersión con la frecuencia de la respuesta capacitiva global del sistema a través de la expresión:

$$b = 2 - 2\alpha \quad (92)$$

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

donde  $b$  es la pendiente en las representaciones del  $\log N_P$  vs.  $\log f$ . La deducción de esta expresión se realizó en el apartado 3.2.1. Del valor de esas pendientes se calculan unos  $\alpha$  de 0.57, 0.5 y 0.65 respectivamente. A frecuencias menores aparecen tres nuevos tramos rectos con pendientes de 0.71 (*método 1*), 0.85 (*método 2*) y 0.38 (*método 3*), de los que se calculan unos valores de  $\alpha$  de 0.65, 0.58 y 0.81 de forma respectiva para cada uno de los hidróxidos. Estos valores son muy parecidos a los de las pendientes  $\Delta_1$ ,  $\Delta_2$  y  $\Delta_3$  de las representaciones del  $\log |Z|$  vs.  $\log f$  (Fig. 70).

**Tabla 28.** Intervalo de frecuencias a las que se mantiene constante el intervalo de potenciales en que se cumple la ecuación de Mott-Schottky en los hidróxidos generados sobre *composite B* siguiendo los *métodos 1, 2 y 3*.

Intervalo de frecuencias vs. intervalo de potenciales			
hidróxido	de 40 KHz a 1 Hz	A 0.4 Hz	A 0.1 Hz
<i>Método I</i>	de -0.25V a -0.5 V	de -0.25 V a -0.45 V	de -0.175 V a -0.35 V
hidróxido	De 10 KHz a 40 Hz	de 10 Hz a 1 Hz	De 0.4 Hz a 0.1 Hz
<i>Método II</i>	de -0.25V a -0.4 V	de -0.175 V a -0.4 V	de -0.175 V a -0.35 V
hidróxido	de 40 KHz a 40 Hz	a 10 Hz	De 4 Hz a 0.4 Hz
<i>Método III</i>	-0.175 V a -0.45 V	de -0.175 V a -0.4 V	de -0.175 V a -0.35 V

El tipo de representaciones del  $\log N_P$  vs.  $\log f$  ofrece algunas ventajas frente a los diagramas de Bode convencionales, donde se representan las variaciones del módulo y de la fase de la impedancia con la frecuencia a un determinado potencial. En este tipo de gráficas se recoge información de todo el rango de potenciales donde el hidróxido tiene comportamiento de un semiconductor. Por otra parte, la resolución de varios tramos con pendientes distintas facilita una interpretación más intuitiva de los resultados.

La respuesta del hidróxido generado según el *método 2* se mantiene próxima a una respuesta completamente difusional en todo el rango de frecuencias, con un ligero cambio

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

de pendiente a 40 Hz, pasando de una dispersión correspondiente a un  $\alpha$  de 0.5 a uno de 0.58. En la práctica, esto se manifiesta en la dificultad para resolver en el ajuste entre la respuesta capacitiva del CPE y la contribución del elemento de difusión, calculándose ambos con un mayor grado de error, tal y como ya se expuso anteriormente.

Los resultados muestran que el efecto del método de preparación en las propiedades de las capas de hidróxido de níquel es mayor cuando el sustrato utilizado son láminas de níquel, obteniéndose hidróxidos con propiedades electroquímicas distintas según el método empleado.

El *método 1* conduce a la formación de un hidróxido de níquel bien cristalizado, de estructura cristalina  $\beta$ , mientras que el *método 3* lleva a la obtención de depósitos amorfos e hidratados, caracterizados como  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub>, con la capacidad de evolucionar hacia una estructura con un menor número de defectos. Esta capacidad es más limitada en los depósitos gruesos, debido a la mayor distancia entre las interfases metal/hidróxido e hidróxido/disolución. Por último, en el hidróxido generado por el *método 2* coexisten ambas formas cristalinas con constantes de tiempo distintas.

El efecto del método de preparación no es tan acusado cuando se utiliza el *composite B* como sustrato, donde las propiedades de las capas de hidróxido están fundamentalmente condicionadas por la morfología del sustrato, siendo el  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> la forma mayoritaria en todos los casos.

La utilización de este sustrato en la electrodeposición tiene como ventaja la obtención de depósitos gruesos y adherentes sin necesidad de un tratamiento previo de la superficie. Los hidróxidos así generados ofrecen una respuesta más capacitiva que los hidróxidos obtenidos por los *métodos 1 y 2*, siendo también su superficie activa mucho menor. Estos datos, unidos al anómalo valor de porosidad obtenido de los datos de voltamperometría, apuntan a la existencia de una capa externa de hidróxido que ya no



### 3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

refleja la naturaleza porosa del material compuesto. A pesar de la morfología menos porosa de la capa externa del hidróxido electrodepositado, en comparación con la del hidróxido generado voltamperométricamente, ambos poseen un número similar de defectos, a diferencia de lo observado en el níquel.

El *método 2* es poco eficiente dado que conduce a la formación de una capa de hidróxido fuera del estado estacionario, y que por lo tanto no proporcionan una señal electroquímica independiente del tiempo.

## 4. Conclusiones





#### 4. CONCLUSIONES

1) Los resultados de impedancia electroquímica (EIS) son consistentes con los mecanismos de disolución propuestos en la literatura a partir de datos de voltametría. La electrodisolución del níquel en medio ácido transcurre a través de intermedios hidroxilados, que a partir de cierto potencial dan lugar a la formación de la capa de pasivado. La adición de cloruros al medio de reacción introduce nuevas vías para la disolución del níquel. En primer lugar compiten con las moléculas de agua por la ocupación de los sitios activos, y a potenciales más positivos con los propios intermedios hidroxilados. Estos procesos se caracterizan por la aparición de dos nuevas constantes de tiempo, relacionadas con los nuevos caminos de reacción.

2) El clorhidrato de fenformina presenta propiedades inhibitoras de la corrosión del níquel, siendo su forma monoprotonada la especie activa en medio ácido. Esta es capaz de adsorberse en la superficie metálica y complejar el níquel disuelto. A concentraciones suficientemente altas, el complejo precipita sobre el electrodo en cantidad suficiente para formar una capa protectora, bloqueando la superficie mecánicamente frente al proceso de corrosión.

3) Los materiales compuestos elaborados a base de polvo conductor de níquel embebido en una matriz polimérica de resina epoxídica consisten en agregados de partículas de níquel, separadas por películas aislantes de polímero a su alrededor. Estos materiales presentan una superficie altamente heterogénea debido a la naturaleza porosa de los mismos, y a las adecuadas proporciones carga/polímero son capaces de conducir la corriente eléctrica, pudiendo ser empleados como electrodos.

#### 4. CONCLUSIONES

4) El comportamiento del níquel frente a la corrosión en medio ácido varía cuando se haya embebido en una matriz polimérica, como consecuencia fundamentalmente de la difusión del electrolito en el seno del material compuesto. La adición de cloruros no afecta al fenómeno de difusión, ni introduce caminos de reacción alternativos. Su acción está supeditada a la existencia de la capa de pasivado, posibilitando la aparición del ataque localizado. La difusión restringida del electrolito a través de la red porosa del *composite* provoca un aumento del pH en su seno, lo que favorece la disolución del níquel a través de intermedios hidroxilados, y desplaza el potencial de corrosión hacia valores más catódicos.

5) El menor porcentaje de partículas de níquel en el *composite A*, en comparación con el *composite B*, unido a la mayor cantidad de polímero recubriendo las partículas de níquel, reduce notablemente la cantidad de sitios activos de níquel expuestos a la disolución, y con ello la superficie activa del mismo. Esto se traduce en una menor capacidad de acumulación de carga de los electrodos *composite A/Ni(OH)<sub>2</sub>*, en un aumento de la caída óhmica no compensada, como consecuencia del menor número de caminos de percolación, y también en una disminución de la carga involucrada en el proceso de corrosión en medio ácido clorurado.

6) El estudio de las capas de hidróxido de níquel generadas sobre *composite B* pone de manifiesto que el grado de penetración del frente de hidróxido de níquel aumenta con el pH de la disolución, aumentando de este modo su capacidad de carga y la superficie activa del material en contacto eléctrico con el seno de la disolución. La porosidad, sin embargo, se mantiene constante independientemente del grado de penetración, siendo por tanto, una característica intrínseca de este *composite*.

#### 4. CONCLUSIONES

7) La influencia del método de preparación en las propiedades de las capas de hidróxido de níquel es mayor cuando se emplea níquel policristalino como electrodo. En este caso, el *método 1* conduce a la formación de un hidróxido bien cristalizado, de estructura cristalina  $\beta$ eta, mientras que siguiendo el *método 3* se obtienen depósitos amorfos e hidratados, caracterizados como  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub>, con la capacidad de evolucionar hacia una estructura más aislante, con un menor número de defectos. Por último, el *método 2* conduce a la formación de una mezcla de ambas estructuras del hidróxido de níquel. Este efecto no es tan acusado cuando se emplea el *composite B* como electrodo, donde las propiedades de la capa de hidróxido están fundamentalmente condicionadas por la naturaleza porosa del substrato, siendo el  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> la forma mayoritaria en todos los casos.



8) La electrodeposición del hidróxido de níquel sobre *composite B*, en vez de sobre níquel policristalino, tiene la ventaja de que se obtienen depósitos gruesos y adherentes, con una gran capacidad de acumulación de carga, sin necesidad de ningún pre-tratamiento de la superficie. Sin embargo, este procedimiento conlleva una disminución del área activa del *composite*, debido a que la superficie externa no depende directamente de la porosidad del material.

9) Las propiedades semiconductoras de los hidróxidos generados sobre níquel o *composite B* en un mismo electrolito son razonablemente similares. La diferencia entre sus superficies activas es la causa principal del aumento en el número aparente de defectos en la red cristalina de los hidróxidos de níquel generados sobre *composite B*, y su disminución en el *composite A*. El mayor grado de concordancia se da en las disoluciones de pH menos básico, donde el grado de penetración del frente de hidróxido es menor. A pH más elevados

#### 4. CONCLUSIONES

hay evidencia electroquímica de que se produce un aumento real en el número de defectos de los hidróxido generados sobre *composite B*.

10) El empleo de  $\text{Ca(OH)}_2$  en sustitución del KOH conduce a la formación de hidróxidos de níquel con un menor número de defectos, más aislantes, independientemente de que el sustrato utilizado como electrodo sea níquel o *composite B*. Estos hidróxidos, presentan una gran resistencia tanto a los procesos de reducción como a la formación de oxígeno, que queda notablemente inhibida.

## **5. Bibliografía**





## 5. BIBLIOGRAFÍA

### 5. Bibliografía

- [1] Encyclopedia of Chemical Technology, 17, 4ª edición. By J. Wiley & sons, 1996. New York.
- [2] W. Watanabe, T. Kikuoka, *J.Appl. Electrochem.*, **25**, 219 (1995)
- [3] D. Tuomi, *J. Electrochem. Soc.*, **112**, 1 (1965)
- [4] P.C. Milner, V.B. Thomas, "Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering", C.W. Tobias, Editor, Vol. 1. By J. Wiley, 1967, New York.
- [5] P. W.T. Lu, S. Srinivasan, *J.Electrochem.Soc.*, **125**, 1416 (1978)
- [6] K.K. Lian, D.W. Kirk, S.J. Thorpe, *J.Electrochem.Soc.*, **142**, 3704 (1995)
- [7] M. Cappadonia, J. Divisek, T. Von der Heyden, U. Stimming, *Electrochim. Acta*, **39**, 1559 (1994)
- [8] M.R.G. de Chialvo, A.C. Chialvo, *Electrochim.Acta*, **33**, 825 (1988)
- [9] J.C.K. Ho, D.L. Piron, *J.Appl.Electrochem.*, **26**, 515 (1996)
- [10] D.A. Corrigan, R.M. Bendert, *J.Electrochem.Soc.*, **136**, 723 (1989)
- [11] M. Fleischmann, K.Korinek, D. Pletcher, *J.Chem.Soc. Perkin II*, 1396 (1972)
- [12] S.I. Córdoba-Torresi, C. Gabrielli, A. Hugot-Le Goff, R. Torresi, *J.Electrochem.Soc.*, **138**, 1548 (1991)
- [13] P.C. Yu, CM. Lambert, *Solar Energy Mater.*, **19**, 1 (1989)
- [14] Y. Ushio, A. Ishikawa, T. Niwa, *Thin Solid Films*, **280**, 233 (1996)
- [15] F.F. Ferreira, M.H. Tabacniks, M.C.A. Fanyini, I.C. Faria, A. Gorestein, *Solid State Ionics*, **86-88**, 971 (1996)
- [16] X. Chen, X. Hu, J. Feng, *NanoStructured Materials*, **6**, 309 (1995)
- [17] M. Kitao, K. Izawa, K. Urabe, T. Komatsu, S. Kuwano, S. Yamada, *Jpn.J.Appl.Phys.*, **33**, 6656 (1994)
- [18] M. Kitao, K. Izawa, S. Yamada, *Solar Energy Mater.*, **39**, 115 (1995)



## 5. BIBLIOGRAFÍA

- [19] R.M. Bendert, D.A. Corrigan, *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 1369 (1989)
- [20] K. Liu, M.A. Anderson, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 124 (1996)
- [21] V. Srinivasan, J.W. Weidner, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, L210 (1997)
- [22] A.C. Tavares, L. Bochatay, M.I. da Silva Pereira, F.M.A. da Costa, *Electrochim. Acta*, **41**, 1953 (1996)
- [23] R.N. Singh, L. Bahadur, J. P. Pandey, S.P. Singh, P. Chartier, G. Poillerat, *J. Appl. Electrochem.*, **24**, 149 (1994)
- [24] J. Crousier, J.P. Crousier, F. Bellucci, *Electrochim. Acta*, **38**, 821 (1993)
- [25] D.M. Moffatt, J. Runt, W. Huebner, S. Yoshikawa, R. Newham, "composite Applications", VCH, Weinheim, 1995.
- [26] M. Dávila, M.P. Elizalde, M. González, M.A. Pérez, R. Silva, *Electrochim. Acta*, **44**, 1307 (1998)
- [27] M. Dávila, M.P. Elizalde, R. Silva, *J. Material Science*, **32**, 3705 (1997)
- [28] W. Reks, T. Leczykiewicz, E. Frackowiak, *J. Power Sources*, **50**, 21 (1994)
- [29] M.M. Dávila, A. Roig, F. Vicente, E. Martínez, H. Scholl, *J. Materials Science Letters*, **13**, 602 (1994)
- [30] M.P. Elizalde, M. González, E. García, M.M. Dávila, G. Poillerat, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, L263 (1997)
- [31] F. Peinado, A. Roig, F. Vicente, *J. Material Science Letters*, **13**, 609 (1994)
- [32] M. González, M.P. Elizalde, L. Baños, G. Poillerat, M.M. Dávila, *Electrochim. Acta*, **45**, 741 (1999)
- [33] J. Navarro, A. Roig, P. Noguera, F. Vicente, J. Vilaplana, J. López, *J. Materials Science*, **29**, 4604 (1994)
- [34] T.J. Moon, C.G. Kang, *Bulletin of Korean Chemical Society*, **6**, 45 (1985)
- [35] D.G. Han, G.M. Choi, *Solid State Ionics*, **106**, 71 (1998)

## 5. BIBLIOGRAFÍA

- [36] M.G. Fontana "Corrosion Engineering", 3ª edición. By McGraw-Hill, Inc., New York, St. Louis, San Francisco, 1986.
- [37] J.R. Galvele "Corrosión", 1979. By the General Secretariat of the Organization of American States, Washington, D.C.
- [38] M.R. Barbosa, S.G. Real, J.R. Vilche, A.J. Arvía, *J.Electrochem.Soc.*, **135**, 1077 (1988)
- [39] S.G. Real, M.R. Barbosa, J.R. Vilche, A.J. Arvía, *J.Electrochem.Soc.*, **137**, 1696 (1990)
- [40] M. Zamin, M.B. Ives, *Corrosion*, **29**, 319 (1973)
- [41] B. MacDougall, *J.Electrochem.Soc.*, **126**, 919 (1979)
- [42] S.G. Real, J.R. Vilche, A.J. Arvía, *Anales Asoc. Quím. Argentina*, **67**, 153 (1979)
- [43] J.R. Vilche, A.J. Arvía, *Corros.Sci.*, **18**, 441 (1978)
- [44] S.G. Real, J.R. Vilche, A.J. Arvía, *Corros.Sci.*, **20**, 563 (1980)
- [45] G. Cordeiro, O.R. Mattos, O.E. Barcia, L. Beaunier, C. Deslouis, B. Tribollet, *J.Appl.Electrochem.*, **26**, 1083, (1996)
- [46] H.G. Feller, H.J. Rätzer-Scheibe, W. Wendt, *Electrochim.Acta*, **17**, 187 (1972)
- [47] A. Królikowski, P. Butkiewicz, *Electrochim.Acta*, **38**, 1979 (1993)
- [48] B. Peterson, D.M. Rishel, N. Birks, F.S. Petit, *Wear*, **186-187**, 56 (1995)
- [49] M.T.M. Koper, B.D. Aguda, *Physical Review E.*, **54**, 960 (1996)
- [50] P.E. Morris, 287. "Electrochemical Techniques for Corrosion Engineering". R. Baboian. NACE Publication. 1986.
- [51] J. Kruger, 25. "Electrochemical Techniques for Corrosion Engineering". R. Baboian. NACE Publication. 1986.
- [52] W.J. Lorenz, F. Mansfeld, *Electrochim.Acta*, **31**, 467 (1986)
- [53] R. Zvauya, J.L. Dawson, *J.Appl.Electrochem.*, **24**, 943 (1994)
- [54] A. Srhiri, M. Etman, F. Dabosi, *Electrochim.Acta*, **41**, 429 (1996)

## 5. BIBLIOGRAFÍA

- [55] J.R. Santos, Jr.L.H.C. Mattoso, A.J. Motheo, *Electrochim.Acta*, **43**, 309 (1998)
- [56] F.M. Donahue, K. Nobe, *J.Electrochem.Soc.*, **112**, 886 (1965)
- [57] E. Stupnisek-Lisac, S. Podbrscek, T.Soric, *J.Appl.Electrochem*, **24**, 779 (1994)
- [58] S. Sathiyarayanan, K. Balakrishnan, S.K. Dhawan, D.C. Trivedi, *Electrochim.Acta*, **39**, 831 (1994)
- [59] S.N. Raicheva, B.V. Aleksiev, E.I. Sokolova, *Corros.Sci.*, **34**, 343 (1993)
- [60] M. Metikos-Hukovic, R. Babic, Z. Grubac, S. Brinic, *J.Appl.Electrochem.*, **26**, 443 (1996)
- [61] A. El-Sayed, *J.Appl.Electrochem.*, **27**, 193 (1997)
- [62] R.K. Dinnappa, S.M. Mayanna, *NACE*, **38**, 525 (1982)
- [63] M. Metikos-Hukovic, R. Babic, Z. Grubac, *J.Appl.Electrochem.*, **28**, 433 (1998)
- [64] M. Metikos-Hukovic, R. Babic, Z. Grubac, *J.Appl.Electrochem.*, **24**, 772 (1994)
- [65] M. Kliskic, J. Radosevic, S. Gudic, *J.Appl.Electrochem.*, **27**, 947 (1997)
- [66] F. Zucchi, M. Fonsanti, G. TrabANELLI, *J.Appl.Electrochem.*, **28**, 441 (1998)
- [67] R.D. Armstrong, *J.Electroanal.Chem.*, **34**, 387 (1972)
- [68] "Comprehensive Treatise on Electrochemistry" I. Epelboin, C. Gabrielli, M. Keddam, H. Takenouti. Ed. J.O.M Bockris, B.E. Conway y E.B. Yeager, Vol. 4, 151. Plenum Press, New York (1981)
- [69] J.B. Bessone, D.R. Salinas, C.E. Mayer, M. Ebert, W.J. Lorenz, *Electrochim.Acta*, **37**, 2283 (1992)
- [70] R.D. Armstrong, K. Edmondson, *Electrochim.Acta*, **18**, 937 (1973)
- [71] M. Drogowska, H. Menard, A. Lasia, L. Brossard, *J.Appl.Electrochem.*, **26**, 1169 (1996)
- [72] S. Gudic, J. Radosevic, M. Kliskic, *J.Appl.Electrochem.*, **26**, 1027 (1996)
- [73] R.S. Schrebler Guzmán, J.R. Vilche, A.J. Arvía, *Corros.Sci.*, **18**, 765 (1978)

## 5. BIBLIOGRAFÍA

- [74] I. Epelboin, M. Keddam, *Electrochim.Acta*, **17**, 177 (1972)
- [75] I. Epelboin, C. Gabrielli, M. Keddam, *Corros.Sci.*, **15**, 155 (1975)
- [76] A.T. Fromholt, J. Kruger, *J.Electrochem.Soc.*, **120**, 722 (1973)
- [77] M. Sakashita, N. Sato, *Denki Kagaku*, **45**, 37 (1977)
- [78] *Anal.Acad.Nac.Cs.Ex.Fís.Nat.*, Buenos Aires, vol. 33 (1981)
- [79] "Passivity of Metals", N. Sato (R.P. Frankenthal y J. Kruger, eds.), The Electrochemical Society Inc., New Jersey, Pg. 29 (1978)
- [80] M.J.Madou, M.C.H. McKubre, *J.Electrochem.Soc.*, **130**, 1056 (1983)
- [81] D.M. MacArthur, *J.Electrochem.Soc.*, **117**, 729 (1970)
- [82] M.K. Carpenter, D.A. Corrigan, *J.Electrochem.Soc.*, **136**, 1022 (1989)
- [83] Th.Pauporté, R. Durand, *J.Appl.Electrochem.*, **30**, 35 (2000)
- [84] R.S.Schrebler-Guzmán, J.R. Vilche, A.J. Arvía, *J.Electrochem.Soc.*, **125**, 1578 (1978)
- [85] K.K. Lian, V.I. Birss, *J.Electrochem.Soc.*, **138**, 2885 (1991)
- [86] M. Vukovic, *J.Appl.Electrochem.*, **24**, 878 (1994)
- [87] G.Barral, S. Maximovitch, F. Njanjo-Eyoke, *Electrochim.Acta*, **41**, 1305 (1996)
- [88] D.M. MacArthur, *J.Electrochem.Soc.*, **117**, 422 (1970)
- [89] A. Gorestein, F. Decker, W. Estrada, C. Esteves, A. Andersson, S. Passerini, S. Pantaloni, B. Scrosati, *J.Electroanal.Chem.*, **277**, 277 (1990)
- [90] R.W. Crocker, R.H. Muller, "Structural Transformation of Nickel Hydroxide Films During Anodic Oxidation" *Electrochemical Society Meeting Extended Abstracts*, vol. 92-2, Pg. 132, The Electrochemical Society, Pennington NJ (october 1992).
- [91] L.M.M. de Souza, F.P. Kong, F.R. McLarnon, R.H. Muller, *Electrochim.Acta*, **42**, 1253 (1997)
- [92] W. Visscher. E. Barendrecht, *J.Electroanal.Chem.*, **154**, 69 (1983)
- [93] H. Bode, K. Dehmelt, J. Witte, *Electrochim.Acta*, **11**, 1079 (1966)

## 5. BIBLIOGRAFÍA

- [94] Y. Mo, E. Hwang, D.A. Scherson, *J.Electrochem.Soc.*, **143**, 37 (1996)
- [95] J.L. Ord, *Surface Science*, **56**, 413 (1976)
- [96] F. Hahn, B. Beden, M.J. Croissant, C. Lamy, *Electrochim.Acta*, **31**, 335 (1986)
- [97] F.P. Kober, *J.Electrochem.Soc.*, **112**, 1064 (1965)
- [98] F.P. Kober, *J.Electrochem.Soc.*, **114**, 217 (1967)
- [99] D. Singh, *J.Electrochem.Soc.*, **145**, 116 (1998)
- [100] A. Surca, B. Orel, B. Pihlar, *J.Solid State Electrochem.*, **2**, 38 (1998)
- [101] S.H. Glarum, J.H. Marshall, *J.Electrochem.Soc.*, **129**, 535 (1982)
- [102] M.C. Bernard, P. Bernard, M. Keddad, S. Senyarich, H. Takenouti, *Electrochim.Acta*, **41**, 91 (1996)
- [103] R. Barnard, C.F. Randell, F.L. Tye, *J.Appl.Electrochem.*, **10**, 109, (1980)
- [104] R. Barnard, C.F. Randell, F.L. Tye, *J.Appl.Electrochem.*, **11**, 517, (1981)
- [105] R. Barnard, C.F. Randell, F.L. Tye, *J.Appl.Electrochem.*, **11**, 517, (1981)
- [106] S.Roy Morrison, "Electrochemistry at Semiconductor and Oxidized Metal Electrodes", Plenum Press, New York (1980)
- [107] W. Schmicheler, "Interfacial Electrochemistry", Oxford University press, New York (1996)
- [108] E.B. Castro, J.R. Vilche, *Electrochim.Acta*, **38**, 1567 (1993)
- [109] C.A. Moina, F.E. Varela, L. Feria Hernández, G.O. Ybarra, J.R. Vilche, *J.Electroanal.Chem.*, **427**, 189 (1997)
- [110] M. Metikos-Hukovic, S. Omanovic, A. Jukic, *Electrochim.Acta*, **45**, 977 (1999)
- [111] J.Sikora, E. Sikora, D.D. Macdonald, *Electrochim.Acta*, **45**, 1875 (2000)
- [112] V. Horvat-Radosevic, K.Kvastek, *Electrochim.Acta*, **42**, 1403 (1997)
- [113] C.R. Yang, J.Y. Song, Y.Y. Wang, C.C. Wan, *J.Appl.Electrochem.*, **30**, 29 (2000)
- [114] W.I. Archer, R.D. Armstrong, *Chemical Society Specialist Periodical Reports*, **7**, 157

## 5. BIBLIOGRAFÍA

- [115] "Impedance Spectroscopy Emphasizing Solid Materials and Systems". J.Ross Macdonald, 1987 by John Wiley & Sons, Inc.
- [116] "Cyclic Voltammetry Simulation and Analysis of Reaction Mechanisms". David K. Gosser, Jr., 1993 VCH Publishers, Inc.
- [117] F. Mansfeld, 67. "Electrochemical Techniques for Corrosion Engineering". R. Baboian. NACE Publication. 1986.
- [118] F. Mansfeld, 397. "Electrochemical Techniques for Corrosion Engineering". R. Baboian. NACE Publication. 1986.
- [119] S.W. Dean, Jr., 193. "Electrochemical Techniques for Corrosion Engineering". R. Baboian. NACE Publication. 1986.
- [120] M. Bojinov, I. Betova, R. Raicheff, *Electrochim. Acta*, **41**, 1173 (1996)
- [121] M. Itagaki, M. Tagaki, K. Watanabe, *Electrochim. Acta*, **41**, 1207 (1996)
- [122] M. Keddam, O.R. Mattos, H. Takenouti, *J. Electrochem. Soc.*, **128**, 257 (1981)
- [123] O.E. Barcia, O.R. Mattos, *Electrochim. Acta*, **35**, 1601 (1990)
- [124] D.D. MacDonald, *Electrochim. Acta*, **35**, 1509 (1990)
- [125] R. De Levie, *Electrochim. Acta*, **10**, 113 (1965)
- [126] K. Eloat, F. Debuyck, M. Moors, A.P. van Peteghem, *J. Appl. Electrochem.*, **25**, 326 (1995)
- [127] K. Eloat, F. Debuyck, M. Moors, A.P. van Peteghem, *J. Appl. Electrochem.*, **25**, 334 (1995)
- [128] A. Lasia, *J. Electroanal. Chem.*, **397**, 27 (1995).
- [129] D.D. Macdonald, M. Urquidi-Macdonald, S.D. Bhakta, B.G. Pound, *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 1359 (1991)
- [130] P.H. Nqueyen, G. Paasch, *J. Electroanal. Chem.*, **460**, 63 (1999)
- [131] H.K. Song, Y.H. Jung, K.H. Lee, L.H. Dao, *Electrochim. Acta*, **44**, 3513 (1999)



## 5. BIBLIOGRAFÍA

- [132] Manual del Bouckamp.
- [133] S. L. Shapiro, L. Freedman: U.S. Patent 2.961.377 (1960)
- [134] H. Förster, *Pharmazutische Zeitung*, **122**, 721 (1977)
- [135] J. Sterne, F. Pecard, *Diabete & Metabolisme*, **12**, 21 (1976)
- [136] F. Davidoff, D. Haas, *Biochemical Pharmacology*, **28**, 3457 (1979)
- [137] F. Vicente, J. Trijueque, F. Tomás. *J. Pharm. Sci.*, **72**, 565 (1983)
- [138] F. Kurzer, E.D. Pitchfork, *Fortschr. Chem. Forsch.*, **10**, 375 (1968)
- [139] S. Lunak, H. Klanhan, J. Vladyka, J. Sinrcka, *FATIPEC Congress*, **14**, 405 (1978)
- [140] Y. Yuky, S. Suniyoshi, *Bull. Nagolla. Inst. Tech.*, **27**, 240 (1975)
- [141] R.N. Mukherjea, S.D. Naudi, R.N. Roy, *J. Inst. Eng. (India) Part CH*, **57**, 139 (1977)
- [142] A.Roig, P. Olcina, F. Vicente, *Rev. Iber. Corros. y Prot.*, **12**, 115 (1991)
- [143] a) A. Roig, P. Olcina, J. Trijueque, F. Vicente P9001966. Universitat de València (1990). b) F. Vicente, J. Trijueque, J.A. Bastos, D. Benito, M.R. Barbosa, J.J. García-Jareño P9800884. Universitat de València (1998)
- [144] F. Vicente, J. Trijueque, F. Tomás, *Química e Indústria*, **28**, 307 (1982)
- [145] F. Vicente, C. Monleón, J. Trijueque, A. Roig. *An. Quim. (R.S.E.Q)* , **87**, 857 (1991)
- [146] J. López, C. Sanz, M. M. Dávila, F. Vicente. *An. Quim. (R.S.E.Q)* , **85**, 321 (1989)
- [147] F. Vicente, C. Sanz. *Electrochim. Acta* ,**29**, 1659 (1984)
- [148] F. Vicente, C. Sanz, J. Trijueque. *J. Electroanal. Chem.*, **182**, 413 (1985)
- [149] P.R. Rây, *Chem. Rev.*, **61**, 313 (1961)
- [150] D. Sen, Ch. Saha, *J. Indian. Chem., Soc.* **LIV**, 127 (1977)
- [151] R. L. Datta, P.K. Mandal. *J. Indian Chem. Soc.*, **LVII**, 100 (1980)
- [152] B. Datta, K. Sing, D. Seu. *Electrochim. Acta*, **25**, 533 (1979)
- [153] C.Sanz, C. Monleón, F. Vicente, *Port. Electrochim. Acta*, **6**, 41 (1988)
- [154] C.M.A. Brett, I.A.R. Gomes, J.P.S. Martins, *J.Appl.Electrochem.*, **24**, 1158 (1994)

## 5. BIBLIOGRAFÍA

- [155] K. Juttner, W.J. Lorenz, M.W. Kendig, F. Mansfeld, *J.Electrochem.Soc.*, **135**, 332 (1988)
- [156] I. Epelboin, M. Keddam, *J.Electrochem.Soc.*, **117**, 1052 (1970)
- [157] K. Juttner, *Electrochim.Acta*, **35**, 1501 (1990)
- [158] I. Epelboin, M. Keddam, H. Takenouti, *J.Appl.Electrochem.*, **2**, 71 (1972)
- [159] D.C. Silverman, J.E. Carrico, NACE
- [160] P.L. Bonora, F. Deflorian, L. Fedrizzi, *Electrochim.Acta*, **41**, 1073 (1996)
- [161] M.W. Kendig, A.T. Allen, S.L. Jeanjaquet, F. Mansfeld, NACE
- [162] M.R. Barbosa, J.A. Bastos, J.J. García-Jareño, F. Vicente, *Electrochim. Acta*, **44**, 957 (1998)
- [163] L.D. Burque, M.E. Lyons, O.J. Murphy, *J.Electroanal.Chem.*, **132**, 247 (1982)
- [164] S. Trasatti, "Electrodes of Conductive metallic Oxides", Partes A y B, Elsevier, Amsterdam (1980)
- [165] G. Barral, F. Njanjo-Eyoke, S. Maximovitch, *Electrochim.Acta*, **40**, 2815 (1995)
- [166] S. Maximovitch, *Electrochim.Acta*, **41**, 2771 (1996)
- [167] J. Bisquert, G. García-Belmonte, F. Fabregat-Santiago, P. Roberto Bueno, *J.Electroanal.Chem.*, **475**, 152 (1999)
- [168] P. Bernard, M. Keddam, H. Takenouki, 5ème Forum sur les Impedances Electrochimiques, 215, Montrouge (1991)





# APÉNDICES





## APÉNDICE I

### Símbolos Romanos

$A_g$	Area geométrica del Electrodo.
$a_i$	Actividad de la especie $i$ .
$a$	Parámetro de interacción de Frumkin.
$b_a$	Pendiente de Tafel del proceso anódico.
$b_c$	Pendiente de Tafel del proceso catódico.
$B$	Parámetro de ajuste del elemento O, de difusión finita.
$C_{dif}$	Capacidad de la doble capa difusa
$C_{dl}$	Capacidad asociada a la doble capa ( $C_H + C_{dif}$ )
$C_{dl,inh}$	Capacidad asociada a la doble capa en presencia de inhibidor.
$C_H$	Capacidad de la doble capa de Helmholtz.
$C_{inh}$	Concentración de la sustancia inhibidora.
$C_{SC}$	Capacidad asociada a la región de espacio-carga.
$C_{SS}$	Capacidad asociada a los estados superficiales.
$C_{tot}$	Capacidad interfacial total.
$C_V$	Capacidad en volumen.
$CPE$	Elemento de fase constante.
$D_0$	Coefficiente de difusión.
$E$	Potencial del Electrodo de trabajo.
$E_{corr}$	Potencial de corrosión.
$E_F$	Potencial de Flade.
$E_{fb}$	Potencial de banda plana
$E_i$	Potencial inicial del Electrodo de trabajo.
$E_\lambda$	Potencial de retorno del Electrodo de trabajo.
$E_p$	Potencial del pico de intensidad.
$E_{pit}$	Potencial de picado.
$E_{1/2}$	Potencial de equilibrio.
$f$	Frecuencia de la perturbación sinusoidal.
$F$	Transformada de Fourier.
$i_{corr}$	Intensidad de corrosión.
$I_F$	Intensidad Faradaica.
$i_{inh}$	Intensidad de corrosión en presencia de inhibidor.

## APÉNDICE I

$I_M$	Intensidad del pico de corriente en las curvas de polarización.
$i_0$	Intensidad de la corriente de intercambio.
$I_P$	Intensidad del pico de corriente en los voltamperogramas.
$\text{Im}(Z)$	Parte imaginaria de la impedancia.
$k_0$	Constante de velocidad standard.
$k_d$	Constante de velocidad de la reacción directa.
$k_i$	Constante de velocidad de la reacción inversa.
$\ell$	Grado de penetración del electrólito en la red porosa del <i>composite</i> .
$L$	Transformada de Laplace.
$L$	Espesor de la película pasiva.
	Autoinductancia.
$L_{SC}$	Espesor de la región de espacio carga.
$n$	Número de moléculas.
$n_e$	Número de electrones.
$N_P$	Concentración de defectos en la red cristalina.
$O$	Elemento de difusión finita
$P$	Porosidad.
$q_{tot}$	Factor pre-exponencial del CPE asociado a la capacidad total de la interfase.
$q_{0,dl}$	Factor pre-exponencial del CPE asociado a la capacidad de doble capa ( $C_H + C_{dif}$ )
$Q_{cat}$	Carga catódica de los voltamperogramas.
$Q_{ext}$	Carga catódica externa.
$Q_{int}$	Carga catódica interna.
$Q_{tot}$	Carga catódica total.
$r$	Rugosidad.
$R$	Resistencia.
$R_{ct}$	Resistencia de transferencia de carga.
$\text{Re}(Z)$	Parte real de la impedancia.
$R_P$	Resistencia de polarización.
$R_{P,inh}$	Resistencia de polarización en presencia de inhibidor.
$R_T$	Resistencia al transporte.
$R_u$	Resistencia no compensada.

## APÉNDICE I

$S_{ef}$	Superficie activa del Electrodo.
$t_e$	Duración del pulso de potencial.
$t_i$	Constante de tiempo del proceso i.
$T$	Temperatura absoluta.
$v$	Velocidad de barrido de los voltamperogramas.
$V_C$	Volumen crítico de percolación.
$V_g$	Fracción volúmica de las partículas conductoras en una matriz polimérica.
$v_i$	Velocidad de la reacción i.
$v_{max.}$	Velocidad máxima de barrido.
$W$	Elemento de Warburg (difusión semi-infinita).
$W_g$	Porcentaje en peso de las partículas conductoras en una matriz polimérica.
$X^-$	Anión agresivo: $Cl^-$ , $Br^-$ , etc...
$Y$	Admitancia.
$Y_F$	Admitancia faradaica.
$Y_o$	Parámetro de ajuste del elemento O de difusión finita.
$Z$	Impedancia.
$Z(j\omega)$	Función impedancia.
$ Z $	Módulo de la impedancia.
$Z_o$	Impedancia asociada al elemento de difusión finita O.



### Símbolos Griegos

$\alpha_i$	Exponente del elemento de fase constante i (CPE).
$\alpha_a$	Coefficiente de transferencia electrónica de la reacción anódica.
$\alpha_b$	Coefficiente de transferencia electrónica de la reacción catódica.
$\beta$	Coefficiente de adsorción.
$\Gamma$	Concentración del inhibidor en la interfase del electrodo.
$\Gamma_s$	Concentración del inhibidor en la interfase del electrodo correspondiente a la adsorción de una monocapa de estructura definida.
$\Gamma_{a,s}$	Concentración del inhibidor en la interfase del electrodo necesaria para la saturación de todos los sitios activos.
$\Delta E$	Variación de potencial del electrodo de trabajo.



## APÉNDICE I

	Amplitud de la perturbación sinusoidal.
$\Delta E_{\text{corr}}$	Variación del potencial de corrosión.
$\Delta \text{pH}$	Variación de pH.
$\overline{\Delta G_{\text{ads}}^0}$	Variación de la energía libre standard molar en el proceso de adsorción.
$\Delta V$	Caída de potencial.
$\Delta V_{\text{S}}$	Caída de potencial en la región de espacio-carga.
$\Delta V_{\text{H}}$	Caída de potencial en la doble capa de Helmholtz.
$\Delta V_{\text{M}}$	Diferencia de potencial entre el electrodo metálico y el medio corrosivo.
$\delta$	Espesor de la doble capa de Helmholtz.
$\varepsilon$	Eficiencia inhibidora.
$\varepsilon_{\text{H}}$	Constante dieléctrica de la doble capa de Helmholtz.
$\varepsilon_{\text{F}}$	Constante dieléctrica del óxido.
$\varepsilon_{\text{r}}$	Constante dieléctrica relativa del óxido.
$\eta$	Sobrepotencial.
$\theta$	Grado de cubrimiento.
$\Theta$	Fase de la impedancia.
$\mu_{\text{i}}(\text{aq})$	Potencial químico de la especie i en la disolución.
$\mu_{\text{i}}(\text{ads})$	Potencial químico de la especie i adsorbida.
$\overline{\mu}_{\text{i}}$	Potencial electroquímico de la especie i.
$\overline{\mu}_{\text{C}}$	Potencial electroquímico de los centros de adsorción.
$\omega$	Frecuencia angular.

### Constantes Físicas

$e$	Carga del electrón. $1.6022 \cdot 10^{-19}$ C
$\varepsilon_0$	Constante dieléctrica del vacío. $8.8542 \cdot 10^{-12}$ F·m <sup>-1</sup>
$F$	Constante de Faraday. $96485$ C·mol <sup>-1</sup>
$k$	Constante de Boltzman. $1.38066 \cdot 10^{-23}$ J·K <sup>-1</sup>
$R$	Constante de los gases perfectos. $8.3144$ J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup>

## APÉNDICE II

Los programas informáticos que han sido empleados so los siguientes:

**Sigma Plot (*Scientific Graphing Software*) versión 2.0**

**Grapher (*2-D Graphic System*) versión 1.22**

**Microsoft Word 97**

**Microsoft Excel 97**

**Bouckamp Equivalent Circuit (*Equiv.pas*)**

**Paint Shop Pro 5 (Jasc Software, Inc)**

**Corel Photo House, versión 1.1**

UNIVERSITAT DE VALÈNCIA  
FACULTAT DE QUÍMICA

Reunido el Tribunal que suscribe en el día de  
la fecha, acordó otorgar a esta Tesis doctoral de  
D. JUAN ANTONIO BASTOS SEGURA  
la calificación de SOBRESALIENTE CON LAUD  
Valencia, a 9 de MARZO de 2.001  
El Secretario,



*[Handwritten signature in blue ink]*

Nº 578 del Reg.º Facultad

